ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BODENSTEIN-Berlin, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHOEFFER-Berlin, BÖHM-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, CORDES-Danzig, DEHLINGER-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Breslau, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FORSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-Tübingen, H. GOLDSCHMIDT-Oslo, V. M. GOLDSCHMIDT-Oslo, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HABER-Berlin, v. HALBAN-Frankfurt a. M., HANTZSCH-Leipzig, HEIDE-Greifswald, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HORSTMANN-Heidelberg, HUND-Rostock, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, NERNST-Berlin, NORRIS-Boston, PANETH-Berlin, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TOLMAN-Pasadena, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEIGERT-Berlin, WEISSENBERG-Berlin, WINTHER-Kopenhagen u. ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

143. BAND, 3./4. HEFT

MIT 36 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben September 1929

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Ole Lamm, Zur Theorie und Methodik der Ultrazentrifugierung. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 6. 29) 177

Leif Thomas und *Erling Marum*, Leitfähigkeitsmessungen an hochverdünnten alkoholischen Lösungen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 7. 29) 191

P. P. Kosakewitsch, Löslichkeitsbeeinflussung und Solvatation in nichtwässerigen Salzlösungen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 7. 29) 216

H. Braune und *F. Strassmann*, Über die Löslichkeit von Jod in gasförmiger Kohlensäure. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 7. 29) . . 225

Karl Jellinek und *August Rudat*, Über die Wasserstoffreduktionsgleichgewichte von Metallchloriden, -bromiden und -jodiden bei höheren Temperaturen und die chemischen Konstanten von Chlor, Brom und Jod. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 9. 7. 29) 244

A. Magnus und *H. Giebenhain*, Calorimetrische Bestimmungen von Adsorptionswärmen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 7. 29) .

Heinrich Goldschmidt, *Helmer Haaland* und *Ragnar Sommerschild Melbye*, Die Veresterung der Ameisensäure in Äthylalkohol. (Eingegangen am 18. 7. 29) 278

A. E. Brodsky und *F. I. Trachtenberg*, Untersuchungen über die Chinhydronelektroden. (Eingegangen am 4. 7. 29) 287

J. N. Brönsted, Über Acidität und Ionen-Potentiale. (Eingegangen am 1. 6. 29) 301

Bücherschau.

FAJANS-WÜST, Physikalisch-Chemisches Praktikum 313
I. LIFSCHITZ, Kurzer Abriß der Spektroskopie und Calorimetrie. 2. Aufl. 313
FRITZ LÖWE, Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente 314
W. GROTRIAN, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen. Struktur der Materie VII 315
HERMANN STAUDINGER, Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Zweite, neubearbeitete Aufl. 315
Elektrostatik in der Biochemie. Vorträge des Kursus in Basel vom 8. bis 12. Oktober 1928 . . 316
KARL K. DARROW, Elementare Einführung in die Wellenmechanik 317
J. ERRERA, Polarisation diélectrique 318
A. REIFENBERG, Die Entstehung der Mediterran-Roterde (Terra rossa) 319
R. MESNY, Données numériques de Radioelectricité (TSF) 320

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

P. Walden und *H. Gloy*, Untersuchungen in Kohlenwasserstoffen. II. Leitfähigkeitsmessungen von binären Salzen in Dichloräthylen und Tetrachloräthan. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 8. 1929.)

M. S. Wrewsky, Theoretische und experimentelle Untersuchung über Verdampfung binärer Gemische. I. Methode der Bestimmung von Verdampfungswärmen reiner Flüssigkeiten und Lösungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 7. 1929.)

M. S. Wrewsky, Theoretische und experimentelle Untersuchung über Verdampfung binärer Gemische. II. Theorie der Verdampfung binärer Gemische. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 7. 1929.)

M. S. Wrewsky und *G. P. Faermann*, Theoretische und experimentelle Untersuchung über Verdampfung binärer Gemische. III. Bestimmung von Verdampfungswärmen wässeriger Lösungen von Chlorwasserstoff. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 7. 1929.)

W. A. Roth, Thermische Revisionen I. (Eingegangen am 26. 8. 1929.)

N. H. Moxnes, Notiz über eine Abänderung des GLOCKERschen Verfahrens zur quantitativen Analyse mittels Absorption der Röntgenstrahlen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 9. 1929.)

F. J. Wilkins und *A. F. H. Ward*, Der Temperaturkoeffizient der Maximalsättigung bei Gasadsorption. (Eingegangen am 28. 8. 1929.)

Zur Theorie und Methodik der Ultrazentrifugierung.

Von

Ole Lamm.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 29.)

I. Die Diskussion einer Differentialgleichung der Ultrazentrifugierung. II. bis IV. Die Konzentrationsbestimmung mittels gekrümmter Lichtstrahlen bei der Methode der Sedimentationsgeschwindigkeit. V. Die Analyse von Lösungen, die mehrere Substanzen in gemischter Lösung enthalten. VI. Die Anwendung der Beobachtungsmethode bei der Methode des Sedimentationsgleichgewichts

I.

Für die kombinierte Sedimentation und Diffusion einer gelösten Substanz bei konvektionsfreier Ultrazentrifugierung[1]) gilt die Differentialgleichung[2])

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{x}\frac{\partial c}{\partial x}\right) - w^2 s\left(x\frac{\partial c}{\partial x} + 2c\right); \tag{1}$$

x ist der Abstand vom Rotationszentrum, w die Winkelgeschwindigkeit, c die Konzentration der Substanz in g/cm^3, t die Zeit, k die Diffusionskonstante, s die Sedimentationsgeschwindigkeit im Einheitszentrifugalfelde. Diese Gleichung setzt voraus, dass die Diffusion der Substanz dem Fickschen Gesetz gehorcht, und dass die Substanz mit einer Geschwindigkeit sedimentiert, die der Zentrifugalbeschleunigung proportional ist $\left(\frac{dx}{dt} = s w^2 x\right)$. Die Kraft, die im Felde auf 1 g der gelösten Substanz wirkt, ist

$$-\frac{\partial \pi}{\partial x} = (1 - V\varrho)\, w^2 x, \tag{2}$$

wo π das Zentrifugalpotential nach Tiselius[3]) bedeutet. V ist das partielle spezifische Volumen der Substanz, ϱ die Dichte der Lösung. Aus der osmotischen Theorie für die Diffusion und dem durch das

---

[1]) The Svedberg und H. Rinde, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2677. 1924. The Svedberg, Kolloid-Ztschr., Erg.-Bd. **36**, 53. 1925. The Svedberg und B. Nichols, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 3081. 1926. [2]) O. Lamm, Ark. Mat., Astr. o. Fys. **21** B, Nr. 2. 1929. [3]) A. Tiselius, Z. physikal. Chem. **124**, 449. 1926.

Gasgesetz gegebenen Ausdruck für den osmotischen Druck ergibt sich die osmotische Diffusionskraft pro Gramm

$$-\frac{RT}{M}\cdot\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial x}.$$

Wenn der Substanz von der resultierenden Kraft eine Geschwindigkeit erteilt wird, die der Kraft proportional ist, sind die Voraussetzungen für die Gültigkeit von Gleichung (1) erfüllt, und zwar ist speziell

$$s=(1-V\varrho)\cdot\frac{1}{\varphi}$$

und

$$k=\frac{RT}{M}\cdot\frac{1}{\varphi}\quad\text{(Einsteinsches Gesetz)},$$

wo φ den Reibungswiderstand pro Gramm bedeutet (spezifischer Reibungswiderstand). s und k werden im Sinne der Gleichung (1) experimentell bestimmt. Daraus ergibt sich nun auch, unter welchen Voraussetzungen die Gleichung

$$\frac{s}{k}=\frac{M(1-V\varrho)}{RT}$$

gilt, wenn sie bei Molekulargewichtsbestimmungen angewendet wird.

Um die Bestimmung von s und k aus dem Konzentrationsverlauf in der Zentrifugenzelle zu ermöglichen, wird eine derartige rasche Sedimentierung angestrebt, dass reines Lösungsmittel schon früh im zentralen Teil der Flüssigkeit auftritt, und dass während der ganzen Zentrifugierung die Konzentration nur in einem sehr kleinen Teil der Zelle durch die Reflexion der Substanz am Boden der Zelle beeinflusst wird. Unter solchen Verhältnissen setzt Svedberg[1]) analog der Stefanschen Lösung der Differentialgleichung der Diffusion

$$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{2}e^{-2w^2st}\left[1+\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^v e^{-w^2}dw\right], \tag{3}$$

wo

$$v=\frac{x-x_0e^{w^2st}}{2\sqrt{kt}}.$$

Die Lösung der Gleichung (1) für dieselben Anfangsbedingungen

$$c=0\ \text{ für }\ x<x_0$$
$$c=c_0\ \text{ für }\ x>x_0$$

[1]) Vgl. The Svedberg, loc. cit.

hat H. Faxén[1]) auf meine Veranlassung gegeben. Seine Lösung für die hier in Betracht kommende rasche Sedimentierung hat die Form

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} e^{-2w^2st}\left[1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\nu} e^{-w^2} dw\right] + \frac{B}{x} e^{-\nu^2} + \cdots, \tag{4}$$

wo

$$\nu = (x - x_0 e^{w^2st}) \frac{A}{2\sqrt{kt}}.$$

Man nimmt das Wesentliche aus seiner Lösung, wenn man setzt

$$A = 1 - \frac{1}{2} w^2 st, \quad B = \sqrt{\frac{kt}{4\pi}}.$$

Der durch $A \neq 1$ und $B \neq 0$ bedingte Unterschied zwischen (3) und (4) ist in jedem Augenblick ziemlich klein. $A < 1$ bedeutet im x, c-Diagramm eine flachere Konzentrationsverteilung, weshalb ein zu grosser Diffusionskoeffizient vorgetäuscht wird. Da x als konstant betrachtet werden kann, ist der Zusatzterm in (4), das B-Glied, in jedem Punkt des Diagramms proportional $\frac{\partial c}{\partial x}$ und bedeutet daher eine gleichförmige Verzögerung der x, c-Kurve im Vergleich zur wirklichen Sedimentationsgeschwindigkeit. Nach Gleichung (3) fällt diese Geschwindigkeit also ein wenig zu klein aus. Praktisch rechnet man nach der einfachen Diffusionstheorie und korrigiert — vorausgesetzt, dass das Rechnen mit dieser Genauigkeit überhaupt berechtigt ist[2]) — mit Hilfe der Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} s\,(\text{korr.}) &= s + \frac{k}{w^2 x^2} \\ k\,(\text{korr.}) &= k\,(1 - w^2 st) \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

II.

Das Bedürfnis nach einer auch für Substanzen ohne Lichtabsorption brauchbaren Methode zur Konzentrationsbestimmung in der Ultrazentrifuge veranlasste mich[3]), eine Methode auszuarbeiten, die sich der Krümmung der Lichtstrahlen bedient. Diese Methode dürfte auch auf anderen Gebieten als dem der Ultrazentrifugierung von Nutzen sein. Sie besteht darin, dass eine gleichförmige Skala

[1]) H. Faxén, Ark. Mat., Astr. o. Fys. **21 B**, Nr. 3. 1929. [2]) Die Korrektion beträgt unter den Verhältnissen, die im allgemeinen vorkommen, etwa 5% in k und 0·5% in s. [3]) O. Lamm, Z. physikal. Chem. **138**, 313. 1928.

durch die Konzentrationsschicht photographiert wird. Die Öffnungsweite des Objektivs und die Dimensionierung des Apparats wird so geregelt, dass die Striche durch möglichst schmale und parallele Lichtbündel abgebildet werden. Infolge der Lichtkrümmung werden die Linien auf der photographischen Platte (dem Photogramm) angenähert proportional dem Brechungsindexgradienten an der entsprechenden Stelle der Schicht verschoben.

Wenn Z die photographische Skalenstrichverschiebung ist, a die Dicke der Schicht, b der optische Abstand zwischen Skala und Mitte der Schicht und G die photographische Vergrösserung, haben wir

$$Z = G \cdot ab \frac{dn}{dx}. \tag{6}$$

Die Verschiebungen werden durch Vermessung im Komparator bestimmt.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden in der Originalapparatur von THE SVEDBERG, und zwar in der grossen Ölturbinenultrazentrifuge[1]) ausgeführt. Die nötigen Änderungen waren sehr geringfügig. Die Planparallelität und Schlierenfreiheit der Quarzfenster und der Quarzplatten der die Flüssigkeit enthaltenden Zellen waren vollkommen genügend. Die Skala wurde in etwa 10 cm Abstand von der Zelle in der zur Beleuchtung der Zelle dienenden Bohrung beweglich eingesetzt. Die optische Länge der Photographierung betrug 4·5 m. Ein Zeisssches Objektiv $f = 100$ cm, das in einer der Vergrösserung $G = 2$ entsprechenden Lage angebracht war, wurde auf $G = 0{\cdot}5$ umgestellt, gemäss den allgemeinen Forderungen der Methode. (Bei noch grösserer Brennweite könnte die Messgenauigkeit im Komparator erhöht und die Unsicherheiten in der Schwärzung der Platte reduziert werden. Es könnte dann z. B. $G = 1{\cdot}0$ gewählt und trotzdem der Abstand zwischen Objektiv und Skala beibehalten werden.) Die Skala war eine im Verhältnis 1:5 photographisch verkleinerte Zeisssche Glasskala mit Millimetereinteilung. Da die effektive Schichthöhe in der rotierenden Zelle etwa 1 cm beträgt, entspricht jedes Photogramm etwa 50 Punkten in der Zelle. Zur Beleuchtung der Skala diente das durch ein Nickeloxydglasfiltrum monochromatisierte Licht einer Quarz-Quecksilberlampe ($\lambda = 366\ \mu\mu$).

Die photographische Blende muss je nach der Grösse der Brechungsindexgradienten verschieden gross gewählt werden. Bei kleinen

[1]) THE SVEDBERG, Z. physikal. Chem. **127**, 51. 1927.

Gradienten benutzte ich das Öffnungsverhältnis $f:44$. Die erste Hauptaufnahme konnte erst dann gemacht werden, wenn der Gradient durch den Diffusionsprozess klein genug geworden war, um mit $f:88$ ein scharfes Skalenbild zu geben. Um die Höhe der Flüssigkeitsschicht ermitteln zu können, war das Objektiv mit einer Vorrichtung versehen, die eine abwechselnde Präzisionseinstellung desselben auf die Zelle und auf die Skala rasch ermöglichte. Eine eventuelle geringe Undichtigkeit der Zelle während der Zentrifugierung konnte dann durch Vermessung des Abstands zwischen der Oberfläche der Lösung und einem quer an der Zellwand angebrachten Haar mit grosser Genauigkeit verfolgt werden. Zellen, die einige Zeit in Gebrauch gewesen waren, leckten kaum merklich. Durch geeignete Wahl der Zellendicke und des Skalenabstands kann die Konzentration weitgehend variiert werden.

Mit reinem Wasser in der Zelle wurde bei grosser Rotationsgeschwindigkeit (20000 bis 45000 Umdreh./Min.) der zu erwartende Effekt der Kompressibilität des Wassers beobachtet. Es sei $\varkappa$ die Kompressibilitätskonstante, n der Brechungsindex und ϱ die Dichte des Wassers, a die Dicke der Flüssigkeitsschicht, b der optische Abstand zwischen Skala und Mitte der Zelle und w^2x die Zentrifugalbeschleunigung. Die Theorie ergibt eine photographische Skalenstrichverschiebung

$$Z = G \cdot ab\varkappa(n-1)\varrho w^2 x. \qquad (7)$$

Allgemein wurde das Beobachtungsmaterial folgenderweise graphisch interpretiert. Aus dem Resultat der Komparierung einer Hauptaufnahme werden die Skalenstrichverschiebungen (bis auf einen konstanten Betrag) durch Vergleich mit einer Skala, welche die zu messenden Verschiebungen nicht aufweist, erhalten. Die Verschiebungen werden als Ordinaten über die wirkliche gleichförmige Skala als Abszisse in ein Diagramm eingetragen. Bei der Untersuchung des Kompressibilitätseffekts wurde die Vergleichsskala durch Komparierung einer bei sehr niedriger Geschwindigkeit gemachten Aufnahme erhalten. Gleichung (7) wird bei der graphischen Interpretierung durch eine Gerade dargestellt, aus deren Neigung $\varkappa$ bestimmt werden kann. Die Versuche zeigten eine genügende Linearität und Reproduzierbarkeit des Effekts; $\varkappa$ fiel jedoch etwas grösser aus als der Wert für Wasser, was durch den gleichgerichteten Effekt der Kompressibilität und Deformation der Zellenwände erklärt

werden muss[1]). Bei den Hauptversuchen mit sedimentierender Substanz macht man eine Aufnahme sofort nach Erreichung der gewünschten Geschwindigkeit. Nach Komparierung dieses Photogramms berechnet man dessen mittleres Intervall, das man der gleichförmigen Skala zugrunde legt, mit welcher man die späteren Aufnahmen vergleicht. Dadurch wird der Kompressibilitätseffekt eliminiert. Im nächsten Abschnitt folgt die von mir benutzte weitere Behandlung der Diagramme.

III.

Fig. 1 stelle ein Zentrifugaldiagramm (vgl. S. 181) einer monodispersen Substanz nach der Zeit t dar. An dieser Kurve sind zwei Korrektionen anzubringen. Einerseits muss jeder Punkt parallel der Abszissenachse eine Strecke $\frac{Z}{G}$ in der Richtung abnehmender Brechungsindices verschoben werden[2]). Andererseits ist die Abszissenachse im Verhältnis $\frac{l-b}{l}$ zu verkleinern. Der Einfluss der zweiten Ableitung des Brechungsindex ist klein genug, um hier vernachlässigt zu werden. Wir rechnen also im übrigen, als ob die Kurve die erste Ableitung einer idealen Diffusionskurve darstellen würde [vgl. Gleichung (3)].

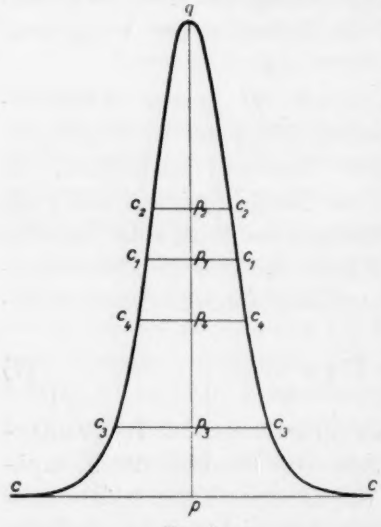


Fig. 1.

Der Diameter pq halbiert die mit der Abszissenachse parallelen Sehnen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit dürfte am besten durch den Punkt p_1 in halber Höhe bestimmt sein. Im Verhältnis zu dem entsprechenden Punkt eines späteren Diagramms hat er sich in der Zeit Δt um eine Strecke Δx_m verschoben. Die wirkliche Sedimentierung Δx ist dann[3])

---

[1]) Es wurde im Mittel $\varkappa = 70 \cdot 10^{-6}$ statt $45 \cdot 10^{-6}$ (Atm.)$^{-1}$ gefunden. Der Kompressibilitätseffekt dürfte Gegenstand weiterer Untersuchungen werden. [2]) Diese nachträgliche Korrektion des Diagramms kann man in der Weise umgehen, dass man die Skalenstrichverschiebungen nicht über eine gleichförmige Skala, sondern über die Skala des Photogramms aufträgt. [3]) Vgl. O. Lamm, loc. cit., Gleichung (21).

$$\Delta x = \frac{l-b}{l}\left(\Delta x_m - \frac{\Delta Z}{G}\right); \tag{8}$$

b und l sind die optischen Abstände zwischen Skala und Mitte der Flüssigkeitsschicht bzw. photographischer Blende. Z ist die Ordinate der Sehne c_1c_1 und G die photographische Vergrösserung. ΔZ und Δx_m haben verschiedene Vorzeichen. Der Diffusionskoeffizient k kann in verschiedener Weise bestimmt werden. In manchen Fällen kann die Grundlinie cc genau festgelegt werden. Wenn dann die Breite c_2c_2 der Kurve zwischen den Inflexionspunkten ($pp_2 = pq : \sqrt{e}$) gleich $2u$ ist, so hat man

$$kt = \frac{u^2}{2}\left(\frac{l-b}{l}\right)^2. \tag{9}$$

Bei unbekannter Grundlinie werden zwei beliebige Gerade c_3c_3 und c_4c_4 gezogen, und zwar so, dass $c_4c_4 = c_3c_3 : \sqrt{2}$. $c_3c_3 = 2u$, $p_3p_4 = a$ und $p_4q = h$ gesetzt, ergibt

$$kt = \frac{u^2}{8} \cdot \frac{1}{\ln \frac{h}{a}} \left(\frac{l-b}{l}\right)^2. \tag{10}$$

Durch Wiederholung dieser Berechnung kann die ganze Kurve analysiert werden.

Da die S. 179 aufgestellten Korrektionsformeln ein reelles Phänomen beschreiben, müssen dieselben auch für die aus der abgeleiteten Konzentrationsfunktion erhaltenen s- und k-Werte gültig sein.

IV.

Obwohl die Methode ursprünglich den Zwecken einer von mir im Winter 1927 bis 1928 vorbereiteten Untersuchung über Stärke dienen sollte, schien es geeignet, dieselbe zuerst an Proteinen, über die schon ein bedeutendes Beobachtungsmaterial vorlag[1]), zu prüfen. Es wurden nur einige vorläufige Zentrifugierungen ausgeführt mit der Amyloselösung, die nach Wegsedimentierung der ungelösten Bestandteile eines verdünnten Stärkekleisters zurückbleibt. Ich hoffe, dass sich mir später Gelegenheit bieten wird, über diese Versuche zu berichten. Die im folgenden beschriebenen Versuche über Proteine wurden hauptsächlich aus methodischen Gründen angestellt. Linearität der Konzentrationsfunktion des Brechungsindex wurde überall vorausgesetzt.

[1]) The Svedberg und Mitarbeitern, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 430, 3081. 1926. **49**, 2920. 1927. **50**, 1399, 3318, 5525. 1928. **51**, 539, 550. 1929.

Das Serumalbumin war in derselben Weise (von B. SJÖGREN) hergestellt, wie Serumalbumin II bei den Molekulargewichtsbestimmungen von THE SVEDBERG und Mitarbeitern[1]), das Edestin stammte sogar aus derselben Lösung[2]). Fig. 2 zeigt vier in einem Versuch mit Edestin erhaltene Diagramme. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Durchrechnung von sechs derartigen Diagrammen.

Tabelle 1. Edestin, 0·79%. Phosphatpuffer $p_H = 6{\cdot}7$ (0·12 M tot. Phosphat). 4·3% $NaCl$. $V = 0{\cdot}743$. $\varrho = 1{\cdot}053$. Temperatur 20·9°. Viskositätsfaktor für die Umrechnung auf 20° und Wasser 1·045. Rotationsgeschwindigkeit 23700 Umdreh./Min. Schichthöhe 1·45 cm. $a = 0{\cdot}6$ cm. $b = 10{\cdot}3$ cm. $l = 310$ cm. $G = 0{\cdot}483$. Imperial Process Platte.

Sedimentierung.

Δt Sek.	Δx_m cm	Δx cm	x (Mittel) cm	s, auf Viskosität des Wassers umgerechnet c. g. s.
2100	0·0605	0·0632	4·64	$10{\cdot}8 \cdot 10^{-13}$
2100	0·0605	0·0614	4·70	$10{\cdot}8 \cdot 10^{-13}$
2100	0·0625	0·0622	4·76	$10{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$
2400	0·0685	0·0673	4·83	$9{\cdot}8 \cdot 10^{-13}$
2400	0·0756	0·0745	4·90	$10{\cdot}7 \cdot 10^{-13}$
				Mittel: $10{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$

Auf $\varrho = 1{\cdot}000$ umgerechnet: $s_{20°, H_2O} = 12{\cdot}4 \cdot 10^{-13}$ c. g. s. Die Korrektion nach Gleichung (5) ist ohne Bedeutung.

Diffusion [nach Gleichung (9) berechnet].

Nr.	t Sek.	u cm	$k_{20°}$ in Wasser cm²/sek.	$k_{20°, H_2O}$ korrigiert nach Gleichung (5) cm²/sek.
1	3480	0·0575	$4{\cdot}52 \cdot 10^{-7}$	$4{\cdot}43 \cdot 10^{-7}$
2	5580	0·0781	$5{\cdot}21 \cdot 10^{-7}$	$5{\cdot}04 \cdot 10^{-7}$
3	7680	0·0967	$5{\cdot}96 \cdot 10^{-7}$	$5{\cdot}69 \cdot 10^{-7}$
4	9780	0·108	$5{\cdot}82 \cdot 10^{-7}$	$5{\cdot}48 \cdot 10^{-7}$
5	12200	0·1215	$5{\cdot}92 \cdot 10^{-7}$	$5{\cdot}49 \cdot 10^{-7}$
6	14600	0·125	$5{\cdot}25 \cdot 10^{-7}$	$4{\cdot}79 \cdot 10^{-7}$
			Mittel: $5{\cdot}45 \cdot 10^{-7}$	Mittel: $5{\cdot}15 \cdot 10^{-7}$

Molekulargewicht $M = 216000$. Korrigiert nach Gleichung (5) 228000.

[1]) THE SVEDBERG und B. SJÖGREN, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 3318. 1928. THE SVEDBERG und A. J. STAMM, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2170. 1929. [2]) Es sei mir gestattet, den Herren Dr. A. J. STAMM und B. SJÖGREN auch an dieser Stelle für das Entgegenkommen bei Bereitstellung der untersuchten Proteine und für die Mitteilung von Daten über dieselben meinen Dank auszusprechen.

Die Beobachtung der abgeleiteten Konzentrationsfunktion führt eine grosse Empfindlichkeit gegenüber Störungen im idealen Zentrifugierungsprozess mit sich. Einerseits wird bei der Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit angenommen, dass der Diffusionsprozess genau symmetrisch ist. Andererseits werden kleine Konvektionen in der Zelle leicht Formveränderungen in der Kurve hervorbringen, welche die Bestimmung der Diffusionskonstante unsicher machen. Bei dem folgenden Versuch mit Serumalbumin waren die Lager des Rotors etwas abgenutzt, weshalb leicht Konvektionen eintraten. Die Kurven zeigten eine geringe, jedoch für Konvektionen sehr typische Formveränderung. Aus diesem Grunde ist die Diffusionskonstante unsicher. Siehe weiter Tabelle 2.

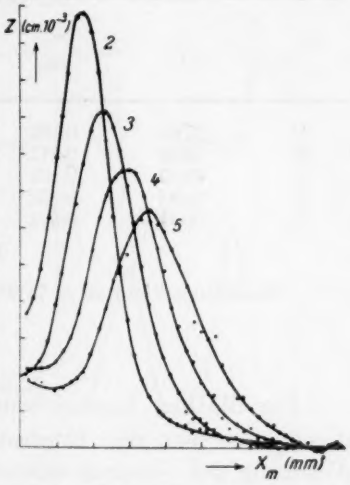


Fig. 2. Edestin, Diagramme 2 bis 5. Vgl. Tabelle 1.

Die Ergebnisse dieser, sowie zahlreicher anderer (auch an Eialbumin) von mir ausgeführten Messungen stimmen mit denen von THE SVEDBERG und Mitarbeitern überein. Durch die Korrektion in der Diffusionskonstante nach Gleichung (5) wird das Molekulargewicht um etwa 5% erhöht.

Tabelle 2. Serumalbumin, 0·46%. Acetatpuffer $p_H = 4{\cdot}8$ (0·02 M tot. Acetat). $V = 0{\cdot}748$. $\varrho = 1{\cdot}000$. Temperatur 20·2°. Rotationsgeschwindigkeit 43700 Umdreh./Min. Schichthöhe 1·06 cm. a, b, l, G und Platte wie in Tabelle 1.

Sedimentierung.

Δt Sek.	Δx_m cm	Δx cm	x (Mittel) cm	$s_{20°}$ c.g.s.
1740	0·080	0·081	4·83	$4{\cdot}58 \cdot 10^{-13}$
1800	0·088	0·087	4·91	$4{\cdot}68 \cdot 10^{-13}$
1890	0·084	0·082	5·00	$4{\cdot}12 \cdot 10^{-13}$
1800	0·088	0·086	5·08	$4{\cdot}64 \cdot 10^{-13}$
				Mittel: $4{\cdot}50 \cdot 10^{-13}$

Die Korrektion nach Gleichung (5) ist ohne Bedeutung.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Diffusion [nach Gleichung (9) berechnet].

Nr.	t Sek.	u cm	$k_{20°}$ cm²/sek.	$k_{20°}$, korrigiert nach Gleichung (5) cm²/sek.
1	2760	0·100	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$	$4{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$
2	4500	0·147	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$
3	6300	0·179	$5{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$
4	8190	0·232	$7{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$	$7{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$
5	10000	0·261	$7{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$	$7{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$
			Mittel: $6{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$	Mittel: $5{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$

Molekulargewicht $M = 71000$. Korrigiert nach Gleichung (5) 74000.

V.

Für die hier beschriebene Beobachtungsmethode ist charakteristisch, dass man den Brechungsindexgradienten und damit die erste Ableitung der Konzentrationsfunktion erhält. Dieser Umstand kann in zweierlei Hinsicht von Vorteil sein. Teils könnte bei dieser Beobachtungsmethode aus einem Zentrifugierungsdiagramm die Verteilungskurve des Partikelradius einer polydispersen kolloiden Lösung nach dem Verfahren von Rinde[1]) ohne graphische Differenzierung berechnet werden. Teils bietet die Methode eine erweiterte Möglichkeit, eine Mischung mehrerer Substanzen ohne vorhergehende analytische Trennung zu untersuchen. Die abgeleitete Funktion erstreckt sich nämlich insbesondere bei geringer Diffusion nur über einen beschränkten Bereich der gesamten Flüssigkeitsschicht. Die Kurven zweier Substanzen werden daher bei genügender Separierung getrennt erhalten[2]). Dies wurde an einer Mischung von Edestin und Serumalbumin gezeigt. In Fig. 3 ist ersichtlich, wie im Laufe der Zentrifugierung die Maxima der beiden Proteine immer weiter auseinanderrücken. Nach 3 Stunden ist das Edestin so dicht am Boden angesammelt, dass es im Diagramm nicht mehr hervortritt. Man sieht auch, dass die Möglichkeit vorliegt, den Prozess in allen Einzelheiten zu studieren. Die Höhe der die Skalenstriche abbildenden Lichtbündel in der Zelle beträgt nur etwa 0·4 mm. Die Krümmung bei a ist durch

[1]) Herman Rinde, Diss. Upsala 1928. [2]) Das „Auflösungsvermögen" wächst angenähert mit dem Produkt aus Schichthöhe und Zentrifugalbeschleunigung und nimmt sehr rasch mit den Molekulargewichten zu.

eine Verunreinigung des Edestins verursacht. Die Berechnung zeigte, dass sich die Wanderung der beiden Proteine weitgehend, aber nicht vollständig voneinander unabhängig vollzieht.

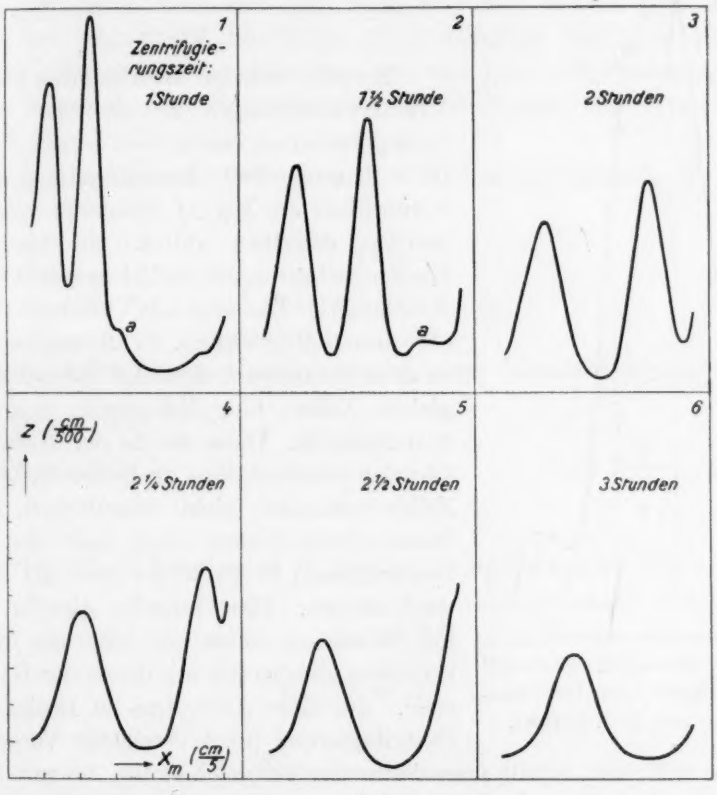


Fig. 3. Mischung von Edestin (0·41%) und Serumalbumin (0·41%). Phosphat-Acetatpuffer $p_H = 6$. 6·3% *NaCl*. Temperatur 21·2°. Rotationsgeschwindigkeit 44200 Umdreh./Min. Schichthöhe 1·12 cm. x, a, b und G wie in Tabelle 1. Die Krümmung bei a ist durch eine Verunreinigung des Edestins verursacht.

Diese Möglichkeit, eine Lösung zu analysieren, ist schon von The Svedberg und A. J. Stamm[1]) ausgenützt worden beim Studium des alkalischen Zerfalls von Edestin. Fig. 4 zeigt ein dabei erhaltenes Diagramm, in dem die Produkte des schrittweisen Zerfalls dieses Pro-

[1]) The Svedberg und A. J. Stamm, loc. cit.

teins zum Teil getrennt erscheinen. Die Berechnung zeigte, dass das Maximum 1. dem Molekulargewicht des unveränderten Edestins entspricht, 2. entspricht $\frac{M}{2}$ und 3. $\frac{M}{3}$.

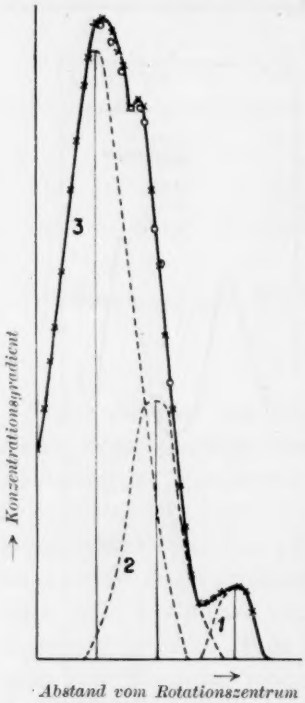


Fig. 4. Der alkalische Zerfall von Edestin (nach THE SVEDBERG und A. J. STAMM).

VI.

Bis jetzt wurden die absoluten Skalenstrichverschiebungen Z entweder durch Interpolation an einem oder beiden Enden der Kurve des Zentrifugaldiagramms (Grundlinie cc, Fig. 1) festgelegt oder es wurden dieselben durch ein spezielles Rechenverfahren entbehrlich gemacht (siehe Abschn. III). Das folgende Verfahren bietet eine andere Möglichkeit. SVEDBERG benutzt in dem Rotor zwei einander balancierende gleiche Zellen, eine Hauptzelle und eine Standardzelle. Diese sind in der Weise mit Blenden versehen, dass die Bilder der beiden Zellen einander nicht überdecken. Die Standardzelle[1]) kann auch nach der hier beschriebenen Methode als eine Art Standard dienen. Man braucht dieselbe nur mit Wasser zu füllen und misst die Linien derselben gleichzeitig mit denen der Hauptzelle. Aus einer Aufnahme zu Beginn der Zentrifugierung (nach erreichter Versuchsgeschwindigkeit) erhält man dann eine Vergleichsskala, die mit einer späteren Aufnahme Linie für Linie verglichen wird. Im Diagramm erscheint dann entsprechend den Standardlinien eine der Abszissenachse parallele Gerade, welche die Grundlinie der Hauptkurve ist. Eine Voraussetzung ist, dass die immer vorhandene kleine totale Prismenwirkung der Zellen während der ganzen Zentrifugierung konstant bleibt. Nach ausgeführten Untersuchungen scheint diese Konstanz vorhanden zu sein. Es eröffnet sich damit eine Möglichkeit, die Methode auch für Bestimmungen des Sedimentationsgleichgewichts anzuwenden. Einige Versuche sind darüber vor-

[1]) Oder auch die Hauptzelle oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche.

läufig angestellt worden. Das Problem der Festlegung der absoluten Abstände vom Rotationszentrum wurde in der Weise gelöst, dass die Lage eines an der Zellenwand quer angebrachten Haares durch photographische Aufnahme der Zelle bestimmt wurde. Das Haar wirft bei Aufnahme der Skala einen Schatten auf das Photogramm. Dieser Schatten fällt dann auf eine Linie des Photogramms, deren Abstand vom Rotationszentrum gleich dem des Haares zu setzen ist.

Die Gleichgewichtsbedingung einer homogenen Substanz ist nach THE SVEDBERG[1])

$$M = \frac{2\,RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{(1 - V\varrho)\, w^2 (x_2^2 - x_1^2)}.$$

Die Differenzierung nach x ergibt unter Berücksichtigung, dass $\frac{dc}{dx}$ proportional $\frac{dn}{dx}$ ist,

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{n_2' x_1}{n_1' x_2}. \tag{11}$$

Die hier zu benutzende Molekulargewichtsformel ist also

$$M = \frac{2\,RT \ln \frac{n_2' x_1}{n_1' x_2}}{(1 - V\varrho)\, w^2 (x_2^2 - x_1^2)}. \tag{12}$$

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Theorie der kombinierten Sedimentation und Diffusion einer gelösten Substanz im Zentrifugalfelde in einem sektorförmigen Gefäss gegeben.

2. Es wurde eine schon früher beschriebene Methode zur Bestimmung von Konzentrationsgradienten mit Hilfe der Krümmung von Lichtstrahlen in die Methodik der Ultrazentrifugierung eingeführt.

3. Die allgemeine Arbeitsweise nach dieser Methode wurde in Versuchen mit Stärke und Proteinen untersucht.

---

[1]) THE SVEDBERG, loc. cit. und Z. physikal. Chem. **121**, 66. 1926.

4. Die Methode hat eine spezielle Anwendung in Fällen, in denen es sich um die gleichzeitige Untersuchung mehrerer Substanzen in gemischter Lösung handelt.

5. Es wurden Richtlinien für die Anwendung der Methode bei Studien über das Sedimentationsgleichgewicht gegeben.

Herrn Prof. THE SVEDBERG bin ich für das Interesse, welches er der vorliegenden Untersuchung entgegenbrachte, und für die Unterstützung, welche er mir zuteil werden liess, zu grossem Dank verpflichtet.

Upsala (Schweden), Universität. Laborat. f. physikal. Chemie.

Leitfähigkeitsmessungen an hochverdünnten alkoholischen Lösungen.

Von

Leif Thomas und **Erling Marum.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 7. 29.)

Untersucht werden die Leitfähigkeiten einiger starken Elektrolyte in Methyl- und Äthylalkohol, sowie das Gleichgewicht Alkohol—Wasserstoffion—Wasser. Die erhaltenen Grenzleitfähigkeiten stimmen im grossen und ganzen mit den aus den früheren Messungen H. GOLDSCHMIDTS berechneten Werten gut überein.

Die neuzeitige Entwicklung der Schwachstromtechnik und die darausfolgende Verfeinerung der Messmethoden ermöglichen jetzt auch exakte Leitfähigkeitsbestimmungen von Elektrolytwiderständen die bis in Hunderttausende, ja sogar in Millionen Ohm hinaufgehen. Herr Prof. H. GOLDSCHMIDT hat deshalb, um seine früheren Leitfähigkeitsarbeiten bis in die extremsten Verdünnungen erweitern zu können, eine moderne Messapparatur angeschafft und den Verfassern überlassen einige ältere Versuche in Methyl- und Äthylalkohol aufs Neue aufzunehmen. Der Hauptzweck dieser Untersuchung war die Gewinnung zuverlässiger λ_∞-Werte um die katalytische Wirkung des Wasserstoffions genauer untersuchen zu können.

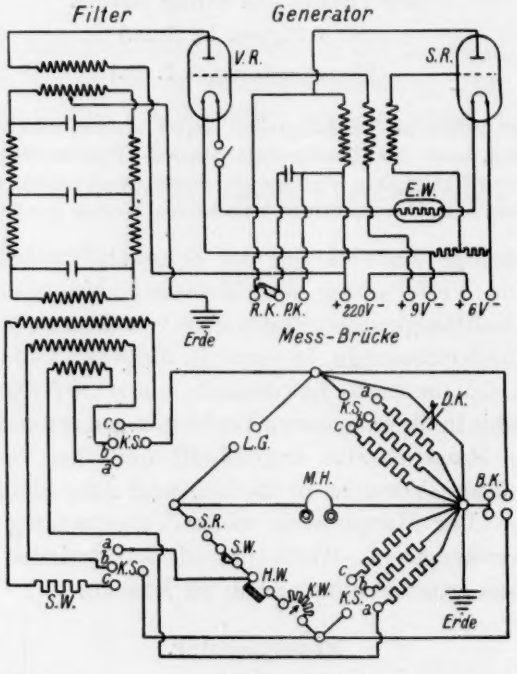
Messapparatur.

Die verwendete Messbrückenanordnung, die auf unseren Auftrag von Siemens & Halske, Berlin, konstruiert wurde, gestattet eine exakte Widerstandsmessung zwischen 0·05 Ohm und 10 Megohm. Sie besteht, wie aus Fig. 1 hervorgeht, aus Rohrsummer, Frequenzfilter und der eigentlichen Messbrücke, die alle induktiv zueinander gekoppelt sind.

Der Rohrsummer ist ein Tonfrequenzerzeuger für eine von der äusseren Belastung unabhängige Kreisfrequenz $\omega = 5000$, d. h. etwa 800 Herz, und die abnehmbare Energie beträgt etwa 1·1 Watt. Der Summer verwendet zwei Rohre, eins, das auf einen aus Selbstinduktion und Kapazität bestehenden Schwingungskreis in Sendestellung arbeitet und ein anderes, das als Verstärkerrohr dient. Die Stromentnahme geschieht über einen symmetrischen eisengeschlossenen Übertrager, der für eine äussere Belastung von etwa 600 Ohm an-

gepasst ist, und bei dem die Mitte der Sekundärwicklung, um zwangläufige Symmetrie herzustellen, geerdet ist.

Das Frequenzfilter dient dazu, die Obertöne völlig abzudrosseln, so dass nur Schwingungen mit scharf abgestimmter Frequenz an die



S.R. Senderohr	*B.K.* Blockkondensatoren
V.R. Verstärkerrohr	*M.H.* Messhörer
E.W. Eisenwiderstand	*S.R.* Stöpselrheostat 0·1—100000 Ohm.
D.K. Drehkondensator	*S.W.* Schleifdrahtwiderstand 0—0·1 Ohm.
K.S. Kippschalter	*H.W.* Hochohmwiderstand 0·1—10 Megohm.
L.G. Leitfähigkeitsgefäss	*K.W.* Kurbelwiderstand 11×10000 Ohm.

S.W. Symmetrierwiderstand

Fig. 1. Schaltbild der Messapparatur.

Brücke gelangen. Es besteht aus einer Kombination von eisengeschlossenen Drosselspulen und Blockkondensatoren, deren Schwingungskreis ebenfalls für $\omega = 5000$ abgestimmt ist.

Die Messbrücke ist vierarmig mit in drei Stufen veränderbarem sonst festem Brückenverhältnis 1:1, 1:1 und 1:10. In zwei Armen sind feste Widerstände eingebaut, der dritte enthält die variierbaren

Widerstandsglieder und der vierte das Messobjekt. Parallel zu den festen Brückenarmen sind Stechbüchsen zur Aufnahme von Blockkondensatoren in beliebiger Zusammenstellung von 0 bis 1 Mikrofarad eingeschaltet, und ein Drehkondensator von 1000 cm Höchstwert dient zur Überlappung der untersten Stufe der festen Kondensatoren. Da die Blockkondensatoren, mit oder ohne Zusatz des Drehkondensators nach freier Wahl parallel zu dem einen oder dem anderen festen Brückenarm geschaltet werden können, so ist es möglich Messobjekte mit sowohl induktiver wie kapazitiver Phase zu erfassen. Die vierarmige Schaltung hat gegenüber einem gestreckten Messdraht den Vorteil, dass sie eine gleichmässige Belastung aller vier Brückenzweige und die Anwendung eines Hochohmhörers (2000 Ohm) gestattet, wodurch eine weit grössere Einstellempfindlichkeit erreicht wird. Um diese noch mehr zu erhöhen und über den ganzen sehr weitgehenden Messbereich annähernd gleiche Genauigkeit zu geben, besitzt der vor der Brücke eingeschaltete Übertrager drei verschiedene Sekundärwicklungen mit etwa 0·5, 3 und 40 Volt Klemmspannung, entsprechend der Messung niederer, mittlerer und hoher Widerstände. Ein dreistufiger Kippschalter besorgt die Anlegung der verschiedenen Wicklungen und gleichzeitig die zwangsläufige Umschaltung der festen Brückenarme um alle vier Arme nach Möglichkeit auf Ohmwerte der gleichen Grössenordnung zu bringen. Durch die Erdung des Brückeneckpunktes zwischen den festen Widerständen wird die Spannung an der Brücke zwangsläufig symmetrisch, ebenfalls wird der Messhörer unempfindlich gegen die Erdkapazität des ihn berührenden menschlichen Körpers. Um auch für das Brückenverhältnis 1:10 die Spannung gegen Erde symmetrisch zu machen, ist mit der betreffenden Ausgangswicklung des Übertragers ein entsprechender Symmetriewiderssand in Reihe eingeschaltet.

Sämtliche Apparate, ausgenommen das Leitfähigkeitsgefäss, die Zusatzkondensatoren und der in dem veränderbaren Brückenzweig eingeschaltete Stöpselrheostat, sind in Metallkästchen eingebaut und durch Erdung derselben gegen Bestreuung geschützt. Durch Umwicklung aller Verbindungsleitungen mit Metalldrähten und Erdung sowohl dieser wie des Thermostaten lässt sich, wenn man bei der Ausführung der Messungen auf einer ebenfalls geerdeten Metallplatte steht, absolutes Tonminimum über das ganze Messbereich erreichen.

Die relative Messgenauigkeit, Einstellempfindlichkeit, unserer Apparatur beträgt 0·01%, die absolute war von der Firma zu 1%

garantiert. Da die letztere für unseren Zweck lange nicht ausreichte, musste zuerst eine weitere Feineichung ausgeführt werden. Diese geschah durch Ausmessen bekannter, mit Gleichstrom und Spiegelgalvanometer kontrollierter Präzisionswiderstände im Elektrolytenarm des Gerätes. In dieser Weise konnte die Absolutgenauigkeit auf 0·05% erhöht werden.

Reinigung der Alkohole.

Nach einer Durchprüfung mehrerer der von verschiedenen Seiten früher vorgeschlagenen Methoden zur Herstellung von wasserfreien Alkoholen[1]) haben wir bei Methylalkohol das Verfahren von Bjerrum und Zechmeister[2]) mit metallischem Magnesium und bei Äthylalkohol das von Walden, Ulich und Laun[3]) mit amalgamiertem Aluminium den Vorzug gegeben. Die hochprozentigen Alkohole wurden zuerst mit 5 bis 1 g Entwässerungsmittel pro Liter einer dreimaligen Behandlung unter Rückfluss mit nachfolgender Abdestillation unterworfen. Zur völligen Entfernung der basischen Substanzen wurde nachher ein- bis zweimal über getrocknete Weinsäure abdestilliert. Bei sämtlichen Destillationen, die im Wasserbad geschahen, kamen Glaskolben mit eingeschliffenem Kühlrohr aus Pyrex oder Jenaer Geräteglas zur Verwendung. Um ein Hinüberspritzen der Flüssigkeit zu verhüten, war der Kolbenhals mit gereinigter Glaswolle gefüllt. Von der letzten entwässernden Destillation an kam der Alkohol nicht mehr mit der Aussenluft in Berührung, indem er nach Verwerfen eines kleinen Vorlaufes entweder in einem mit getrockneter und kohlensäurefreier Luft gefüllten vorgelegten Kolben oder direkt in der Vorratsflasche aufgefangen wurde.

Der Vorlage bzw. der Vorratsflasche hatten wir unseren Erfahrungen gemäss eine besondere Konstruktion gegeben. Durch den mit Stanniol bekleideten paraffinierten Korkstopfen führten ein Vorstossrohr zum Hineindestillieren des Alkohols, ein mit Schwanenhals und schief durchbohrtem Glashahn versehenes Heberrohr zur Entnahme desselben und ein gebogener Rohrstutzen zum Ansetzen von Chlorcalcium- und Natronkalkrohr. Das Vorstossrohr, das bis an den Boden der Flasche verlängert wurde, war eben unter dem Stopfen

[1]) Winkler, Berl. Ber. **38**, 3612. 1905. Z. angew. Chem. **29**, 18. 1916. Kraus und Callis, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2624. 1923. [2]) Bjerrum und Zechmeister, Berl. Ber. **56**, 894. 1923. [3]) Walden, Ulich und Laun, Z. physikal. Chem. **114**, 275. 1924.

durch ein kleines Loch mit dem äusseren Flaschenraum in Verbindung gesetzt, um einen Ausgleich des während der Destillation entstehenden Vakuums zu ermöglichen. Oben war es am weiteren Teil des Vorstosses durchgeschmolzen und reichte etwas erweitert bis zur Hälfte in diesen Teil hinein. Der abfliessende reine Alkohol gelangte vom Kühlrohr direkt in das innere Vorstossrohr, während mögliche von der Korkverbindung herrührende, vom Alkoholdampf gelöste Verunreinigungen sich in der äusseren Kappe des Vorstosses sammelten und hier mittels eines Hahns abgelassen werden konnten. Nach beendigter Destillation wurde der Vorstoss durch einen aussen paraffinierten Korkstopfen verschlossen. Bei dieser Handhabung zeigte der Alkohol, wenn durch das stets gefüllt zu haltende Heberrohr entnommen, auch nach monatlangem Stehen keine merkbare Zunahme der Eigenleitfähigkeit. Letztere betrug bei 25° C für Methylalkohol etwa $1 \cdot 10^{-7}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ und für Äthylalkohol etwa $2{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ [1]), während das spez. Gewicht D_4^{25} derselben Alkohole zu 0·7869 bzw. 0·7851 gcm^3 gefunden wurde. Von einer Durchlüftung der Alkohole, wie wir es immer früher gemacht haben, ist diesmal abgesehen worden, weil sie zu einer Erhöhung der Eigenleitfähigkeit geführt hat.

Als Ausgangsmaterialien kamen synthetisches Methanol „Kahlbaum" und beste Sorte käuflicher Kartoffelspiritus zur Verwendung. Bei den Destillationen wurden stets 10 bis 12 Liter auf einmal verarbeitet.

Messgefässe.

Die zwei verwendeten Leitfähigkeitsgefässe, die aus Jenaer Geräteglas Nr. 20 angefertigt waren [2]) und etwa 100 cm umfassten, hatten die von WALDEN und ULICH [3]) vorgeschlagene Form. Die vertikalen einseitig in Glas fast vollständig eingebetteten Platinelektroden waren schwach platiniert. Die Widerstandskapazität, die bei mehr als 30 cm^3 Füllung konstant war, betrug etwa 0·19 bzw. 0·11.

Die Pipetten, die zur Einfüllung des reinen Lösungsmittels und zur Herstellung der Verdünnungen dienten, hatten automatische Füllvorrichtung. Das Ansatzrohr der Pipette reichte in eine angeschmolzene Glaskugel etwas hinein und endete in üblicher Weise ein Stückchen oberhalb derselben. Durch einen seitlich der Kugel

[1]) Bei direkter Einfüllung in das Leitfähigkeitsgefäss. [2]) Von F. W. KÜHNER, Rostock, verarbeitet. [3]) WALDEN und ULICH, Z. physikal. Chem. **114**, 275. 1925.

angesetzten, mit Hahn versehenen Rohrstutzen konnte die Flüssigkeit mit Hilfe eines Gummiballons angesaugt werden, während Einstellung und Entleerung wie bei einer gewöhnlichen Pipette geschah. Pipetten und Messkolben wurden durch Auswägung auf die betreffenden Flüssigkeiten bei 25° C mit 0·1% Genauigkeit geeicht. Sämtliche Wägungen sind auf luftleerem Raum bezogen worden.

Pipetten, Messkolben und Leitfähigkeitsflaschen wurden beim Reinmachen zuletzt immer mit Leitfähigkeitsalkohol ausgespült und darauf in einem getrockneten, kohlensäure- und staubfreien Luftstrom getrocknet.

Arbeitsgang.

Die Verdünnungen wurden im Leitfähigkeitsgefäss selbst ausgeführt, indem stets von verdünnterer nach konzentrierterer Lösung gearbeitet wurde. Zu 40 cm^3 reines Lösungsmittel, dessen Eigenleitfähigkeit zuerst festgestellt worden war, wurden mittels einer Pipette 0·02 bis 0·0002 norm. Stammlösungen zugegeben. Die letzteren sind durch Verdünnung konzentrierterer 0·1 bis 0·01 norm. Urlösungen hergestellt worden, die ihrerseits wieder durch Auflösen einer abgewogenen Salzmenge erhalten wurden. Bei den Chlorwasserstoffversuchen wurde von einer frisch bereiteten eingestellten 0·2 norm. Urlösung ausgegangen. Sowohl bei der Herstellung der Stammlösungen wie bei der Einführung derselben in das Leitfähigkeitsgefäss ist stets eine und dieselbe (5 cm^3) Pipette verwendet worden.

Bei der Ausführung der Messungen wurde bei den Salzen die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels mit ihrem vollen Betrag von der Gesamtleitfähigkeit abgezogen, während sie bei den Säuren nicht berücksichtigt wurde. Die Reproduzierbarkeit der Messresultate wurde durch Ausführung der Messungen in zwei verschiedenen Leitfähigkeitsflaschen unter Anwendung zweier verschiedener Pipettensätze geprüft. Als richtige Brückeneinstellung ist die angesehen worden, bei der man das Tonminimum unmittelbar nach der Stromeinschaltung erhält.

Sämtliche Operationen wurden bei 25° C ausgeführt.

Messresultate.

In den folgenden Tabellen sind alle gefundenen Resultate zusammengestellt. Wo eine Tabelle mehrere Messserien enthält, sind die Versuche unter Verwendung von neu destilliertem Lösungsmittel wiederholt worden. Bei jeder Tabelle sind neben der nach der Quadrat-

wurzel extrapolierten Grenzleitfähigkeit noch der berechnete und der gefundene Winkelkoeffizient der Leitfähigkeitskurve angeführt. Weiter ist, um die Übersicht zu erleichtern, für jedes Lösungsmittel eine graphische Zusammenstellung der berechneten und gefundenen λ-Kurven eingetragen worden. Als Abszissen und Ordinaten wurden die in den Tabellen unter ein Multiplum der Quadratwurzel von c bzw. unter λ_v angeführten Zahlenwerte verwendet. c ist die Normalität des Elektrolyten, V die Verdünnung in Liter/Mol und λ_v die molare Leitfähigkeit bei der Verdünnung V. Der theoretische Verlauf der Leitfähigkeitskurven wurde nach der von ONSAGER[1]) abgeleiteten Formel für die molare Leitfähigkeit z-wertiger binärer Elektrolyte berechnet:

$$\lambda_v = \lambda_\infty - \left(\frac{8{\cdot}18 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}} z^2 \lambda_\infty + \frac{82{\cdot}0 \cdot z}{(DT)^{1/2} \cdot \eta} \right) \sqrt{c}$$

Hier ist T die absolute Messtemperatur, in unserem Falle 298, D und η die Dielektrizitätskonstante bzw. die absolute Viskosität des Lösungsmittels. Bei den verwendeten Lösungsmitteln wurden für Wasser $D = 79$ und $\eta = 0{\cdot}00894$, für Methylalkohol $D = 30$ und $\eta = 0{\cdot}00545$ und für Äthylalkohol $D = 24$ und $\eta = 0{\cdot}01087$ eingesetzt.

Gemessen sind die Natrium- und Piperidiniumsalze des Chlorwasserstoffs, der Pikrinsäure und des Trinitro-*m*-Kresols in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol. In den beiden Alkoholen sind noch die Natriumsalze des Bromwasserstoffs und des Jodwasserstoffs sowie die freie Chlorwasserstoffsäure hinzugekommen. An letzterer wurde der Leitfähigkeitsrückgang durch Wasserzusatz studiert. Die Anwendung von Salzpaaren mit Natrium und Piperidinium als Kationen gab eine gute Kontrolle von der relativen Arbeitsgenauigkeit innerhalb jedes Lösungsmittels, und die zwei Trinitrophenylate sind deshalb als Anionen gewählt worden, weil es im Hinblick auf die Anwendung des STOKESschen Gesetzes von Interesse war, die Differenz in der Leitfähigkeit dieser grossen, stark verwandten, nicht solvatisierten Ionen in wechselnden Lösungsmitteln zu verfolgen.

A. Leitfähigkeit von Salzen.

1. Wasser.

Um einerseits die Zuverlässigkeit unserer Arbeitsmethoden an einer schon vorliegenden genügend festgelegten Leitfähigkeitsbestimmung prüfen zu können, und andererseits eine relative gegen-

[1]) ONSAGER, Physikal. Ztschr. 28, 277. 1927.

seitige Vergleichbarkeit der Resultate in den verschiedenen Lösungsmitteln zu gewähren, wurden zunächst die unten angeführten Messungen an wässeriger Lösung ausgeführt.

Die Eigenleitfähigkeit des Wassers war bei 25° C 1·1 bis $1{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$.

Tabelle 1. Molare Leitfähigkeit von *NaCl*.

V	$500 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$500 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
4500	7·45	126·2	4500	7·45	126·0
2500	10·00	125·9	2500	10·00	125·8
1833·5	11·67	125·7	1833·5	11·67	125·4
461·5	23·27	123·4	461·5	23·27	123·6
282·6	29·75	122·2	250	31·62	122·2
212·1	34·32	121·5			
	$a_{ber} = 88{\cdot}6$	$\lambda_\infty = 127{\cdot}5$		$a_{gef} = 89{\cdot}9$	

Tabelle 2. Molare Leitfähigkeit von *Na*-Pikrat.

V	$500 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$500 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
4500	7·45	80·05	2250	10·55	79·60
2500	10·00	79·80	1250	14·17	79·18
1833·5	11·67	79·51	750	18·25	78·50
461·5	23·27	77·67	500	22·35	78·01
282·6	29·75	76·80	250	31·62	76·40
212·1	34·32	76·30			
	$a_{ber} = 78{\cdot}1$	$\lambda_\infty = 81{\cdot}3$		$a_{gef} = 75{\cdot}8$	

Tabelle 3. Molare Leitfähigkeit von *Na*-Trinitro-*m*-Kresylat.

V	$500 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$500 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
4500	7·45	79·00	2250	10·55	78·39
2250	10·55	78·60	1250	14·17	78·11
1250	14·17	78·05	416·7	24·50	76·60
750	18·25	77·50	250	31·62	75·80
500	22·35	76·98			
	$a_{ber} = 77{\cdot}9$	$\lambda_\infty = 80{\cdot}3$		$a_{gef} = 76{\cdot}7$	

Tabelle 4. Molare Leitfähigkeit von Piperidinium-Chlorid.

V	$500 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$500 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
4500	7·45	112·0	2250	10·55	111·7
2500	10·00	111·7	1250	14·17	111·1
1833·5	11·67	111·4	750	18·25	110·6
461·5	23·27	109·2	250	31·62	108·2
282·6	29·75	108·2			
212·1	34·32	106·4			
	$a_{ber} = 85{\cdot}6$	$\lambda_\infty = 113{\cdot}5$		$a_{gef} = 86{\cdot}2$	

Tabelle 5.

Molare Leitfähigkeit von Piperidinium-Pikrat.

V	$500 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$500 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
4500	7·45	66·23	2250	10·55	66·00
2500	10·00	65·96	1250	14·17	65·50
1833·5	11·67	65·76	500	22·35	64·36
750	18·25	64·86	250	31·62	63·15
500	22·35	64·36			
388·9	25·35	63·79			

$a_{ber} = 75{\cdot}0$ $\lambda_\infty = 67{\cdot}3$ $a_{gef} = 66{\cdot}5$

Tabelle 6. Molare Leitfähigkeit von Piperidinium-Trinitro-*m*-Kresylat.

V	$500 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$500 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
4500	7·45	65·30	2250	10·55	64·96
2500	10·00	65·27	1250	14·17	64·50
1833·5	11·67	64·78	750	18·25	63·62
750	18·25	63·62	250	31·62	62·40
500	22·35	63·05			

$a_{ber} = 74{\cdot}8$ $\lambda_\infty = 66{\cdot}3$ $a_{gef} = 68{\cdot}5$

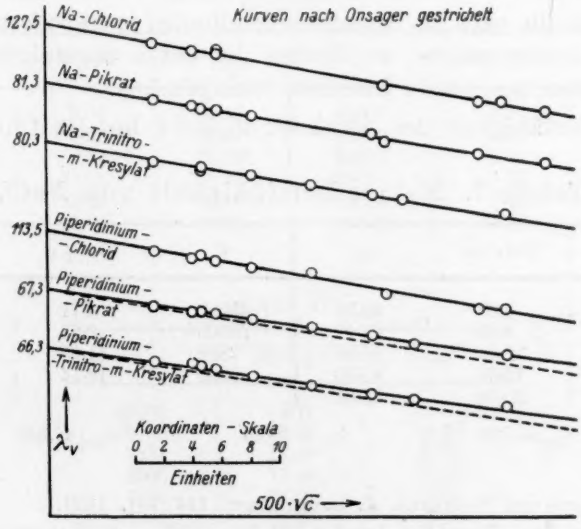


Fig. 2. Leitfähigkeitskurven in Wasser.

Die erhaltene Grenzleitfähigkeit für *NaCl* 127·5 stimmt überein mit dem von LORENZ und MICHAELS[1]) angegebenen Wert 127·6. Die Differenz zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten des Natrium- und des Piperidiniumions ergibt sich für alle drei Salzpaare gleich gross 14·0, und unter Voraussetzung von 76·3 als richtige Beweglichkeit des Chlorions[1]), berechnet sich die des Pikrations zu 30·1.

Die eingelegten Quadratwurzel-Geraden gehorchen für die vier ersteren Salze nahezu vollkommen der theoretischen Forderung, während sie für die Piperidiniumsalze der Pikrinsäure und des Trinitro-m-Kresols ein wenig nach oben abweichen. Obwohl hier die Abweichung so gering ist, dass man ihr keine quantitative Bedeutung zulegen darf, so hat sie doch insofern Interesse, als die Piperidiniumsalze sich auch in den anderen Lösungsmitteln etwas anders verhalten als die entsprechenden Natriumsalze.

2. Methylalkohol.

Zur Zeit des Beginns dieser Arbeit lagen schon einige Leitfähigkeitsbestimmungen in hochverdünnten methylalkoholischen Lösungen vor. Zu nennen sind vor allem die äusserst sorgfältig ausgeführten Messungen von FRAZER und HARTLEY[2]) und die von WALDEN, ULICH und LAUN[3]). Da aber die von den ersteren Autoren erhaltenen Grenzleitfähigkeiten der Natriumhalogenide ganz entschieden niedriger ausfallen als die nach der Quadratwurzelformel extrapolierten älteren λ_∞-Werte GOLDSCHMIDTS, so dürften die unten angeführten Ergebnisse ein ganz besonderes Interesse beanspruchen.

Eigenleitfähigkeit des Alkohols: $\varkappa_{25} = 1{\cdot}2$ bis $1{\cdot}8$ $\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$.

Tabelle 7. Molare Leitfähigkeit von *NaCl*.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
22500	6·67	98·01	45000	4·71	98·87
12500	8·95	97·41	25000	6·33	98·27
9167	10·44	96·88	7858	11·28	96·42
3609	16·65	94·60	5000	14·14	95·50
2500	20·00	93·85			
	$a_{ber} = 256$		$\lambda_\infty = 100{\cdot}5$		$a_{gef} = 249$

[1]) LORENZ und MICHAELS, Z. anorg. Chem. **116**, 161. 1921. [2]) FRAZER und HARTLEY, Proc. Royal Soc. London **109**. 351. 1925. [3]) WALDEN, ULICH und LAUN, Z. physikal. Chem. **114**, 275. 1925.

Tabelle 8. Molare Leitfähigkeit von *NaBr*.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
22500	6·67	102·3	45000	4·71	102·8
12500	8·95	101·5	25000	6·33	102·3
9167	10·44	101·0	18335	7·39	101·9
3750	16·71	99·3	4615	14·72	99·5
560·4	42·24	92·9	285·6	18·82	98·4

$a_{ber} = 261$ $\lambda_\infty = 104{\cdot}8$ $a_{gef} = 350$

Tabelle 9. Molare Leitfähigkeit von *NaJ*.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
45461	4·69	108·6	5050	14·07	105·2
25256	6·29	108·2	3704	16·43	104·5
18521	7·35	107·9	3030	18·17	104·0
7577	11·49	106·2	938	32·65	100·9
5051	14·07	105·3			
1122	29·85	101·3			

$a_{ber} = 266$ $\lambda_\infty = 110{\cdot}3$ $a_{gef} = 367$

Tabelle 10. Molare Leitfähigkeit von *Na*-Pikrat.

Serie I.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
45000	4·71	93·10	45000	4·71	93·15
25000	6·33	92·67	45000	4·71	92·80
13750	8·53	91·62	25000	6·33	92·53
10000	10·00	91·27	25000	6·33	92·83
8125	12·46	90·59	18335	7·39	92·04
3888	16·04	89·20	4615	14·72	89·58

Serie II.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
45000	4·71	93·19
25000	6·33	92·63
7857	11·28	90·77
5000	14·14	90·03
3824	16·17	89·36
1045	30·94	85·56

$a_{ber} = 251$ $\lambda_\infty = 94{\cdot}7$ $a_{gef} = 336$

Tabelle 11.

Molare Leitfähigkeit von *Na*-Trinitro-*m*-Kresylat.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
45000	4·71	91·17	22500	6·67	90·50
25000	6·33	90·63	12500	8·95	89·65
18335	7·39	90·17	7500	11·55	88·90
4615	14·72	87·91	3609	16·65	87·32
2826	18·82	86·81			
2121	21·71	85·96			
564	42·11	81·09			

$a_{ber} = 249$ $\lambda_\infty = 92{\cdot}7$ $a_{gef} = 331$

Tabelle 12.

Molare Leitfähigkeit von Piperidinium-Chlorid.

Serie I.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
45000	4·71	111·4	22500	6·67	110·3
25000	6·33	111·0	12500	8·95	109·8
18335	7·39	110·7	9167	10·44	109·3
7500	11·50	108·9	3750	16·33	107·3
5000	14·14	107·6	2500	20·00	106·2
4615	14·72	107·5	921	32·95	102·0
2826	18·82	106·3	569	41·90	99·5

Serie II.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
25000	6·33	111·0
18335	7·39	110·7
7500	11·55	108·8
5000	14·14	107·8
1111	30·00	102·7

$a_{ber} = 268$ $\lambda_\infty = 112.6$ $a_{gef} = 320$

Tabelle 13.

Molare Leitfähigkeit von Piperidinium-Pikrat.

Serie I.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
45000	4·71	104·9	45000	4·71	105·1
25000	6·33	104·2	25000	6·33	104·4
18335	7·39	103·8	4583	14·77	101·7
4615	14·72	101·9	2727	19·15	100·4
2826	18·82	100·6			

Serie II.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
45000	4·71	105·0	45000	4·71	105·3
25000	6·33	104·4	25000	6·33	104·5
18335	7·39	104·0	4583	14·77	101·8
7500	11·55	102·3	2727	19·15	100·4
5000	14·14	101·5			
1111	30·00	96·2			
	$a_{ber} = 262$	$\lambda_\infty = 106{\cdot}8$		$a_{gef} = 346$	

Tabelle 14. Molare Leitfähigkeit von Piperidinium-Trinitri-*m*-Kresylat.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
45000	4·71	103·2	22500	6·67	102·4
25000	6·33	102·7	12500	8·95	101·6
18335	7·39	102·2	7500	11·55	100·8
4615	14·72	99·7	3609	16·65	98·7
2826	18·82	98·3			
	$a_{ber} = 261$	$\lambda_\infty = 104{\cdot}8$		$a_{gef} = 350$	

Zusammengehalten mit den umgerechneten λ_∞-Werten GOLDSCHMIDTS[1]) geben die neuen Bestimmungen für alle untersuchten Salze, *NaBr*, *Na*-Pikrat und *Na*-Trinitro-*m*-Kresylat ausgenommen, Übereinstimmung auf einige Zehntelteile. An den zwei ersteren Salzen ist eine fehlerhafte Bestimmung der älteren Versuche an den anomalen Neigungswinkel deren Leitfähigkeitskurven ohne weiteres zu erkennen, dagegen nicht am *Na*-Pikrat, dessen λ_∞-Werte am stärksten differieren [94·7 gegen früher 97[2])]. Hier entscheidet aber die völlige Übereinstimmung aller Grenzleitfähigkeiten, die bei den gleichen Differenzen zwischen den Grenzleitfähigkeiten der Salzpaare mit gemeinschaftlichem Anion bzw. Kation zum Vorschein kommt, zugunsten des neuen Wertes 94·7. Denselben Wert hat übrigens auch H. ULICH[3]) auf indirektem Wege gefunden.

Die weitere Beurteilung der erhaltenen Grenzleitfähigkeiten gegenüber den von FRAZER und HARTLEY niedriger gefundenen macht es zunächst notwendig, den graphischen Verlauf unserer Leitfähigkeitskurven ins Auge zu fassen. Auffällig ist hier, dass sämtliche experimentell gefundenen Kurven bedeutend und ungefähr gleich

[1]) GOLDSCHMIDT, Z. physikal. Chem. **114**, 1. 1925. **129**, 223. 1927. [2]) Z. physikal. Chem. **112**, 423. 1924. **117**, 312. 1925. [3]) H. ULICH, Z. angew. Chem. **41**, 443. 1928.

viel von den theoretischen nach unten abweichen. Zu erwähnen sei aber an dieser Stelle, dass die eingelegten Geraden nur die Leitfähigkeitsvariationen an Verdünnungen grösser als 2500 entsprechen, da die λ-Werte der grösseren Konzentrationen, vor allem die der Natriumsalze, scheinbar viel zu hoch ausfallen. Würde man trotzdem auch diese Werte bis $V =$ etwa 500 berücksichtigen, so wäre es wohl möglich,

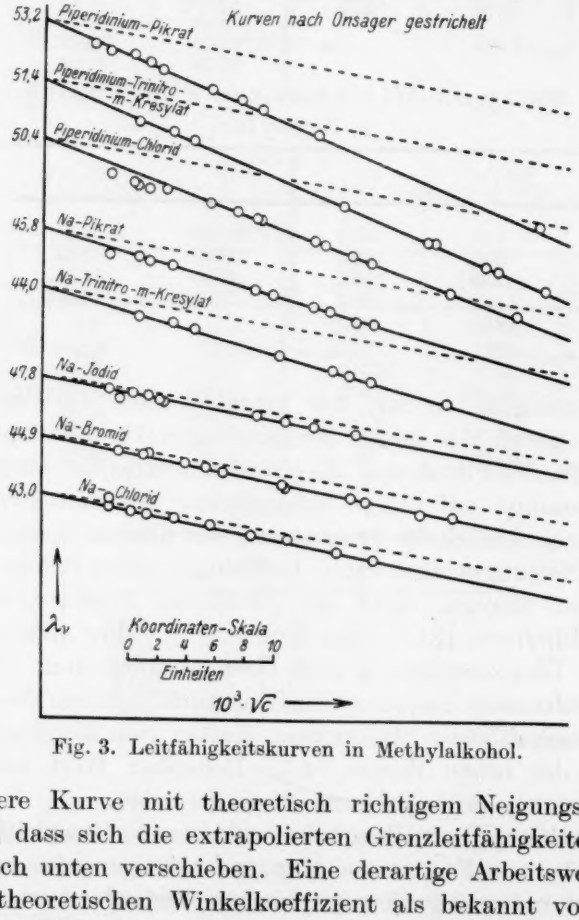


Fig. 3. Leitfähigkeitskurven in Methylalkohol.

eine mittlere Kurve mit theoretisch richtigem Neigungswinkel so einzulegen, dass sich die extrapolierten Grenzleitfähigkeiten um 0·7 bis 1% nach unten verschieben. Eine derartige Arbeitsweise würde aber den theoretischen Winkelkoeffizient als bekannt voraussetzen müssen, während unsere Kurven, unter möglichster Freimachung von der Theorie, eben dort gelegt wurden, wo sie sich am besten an den Punkten der höchsten Verdünnungen anschmiegen.

Eben diese Abschweifung unserer λ-Kurven bei grösseren Konzentrationen als 1:2500, die mit der Gültigkeit des Quadratwurzel-

gesetzes bis V = etwa 500 in Äthylalkohol in schlechtem Einklang steht, spricht für die Resultate von FRAZER und HARTLEY ($\lambda_\infty = 96{\cdot}95$ für *NaCl*, 101·5 für *NaBr*) und gegen die unsrigen. Sowohl die Quadratwurzel-Geraden der erwähnten Autoren wie auch die der älteren Versuche GOLDSCHMIDTS entsprechen nämlich viel besser der theoretisch erforderten Neigung. Zu berücksichtigen ist aber hier, dass diese Versuche eben das Verdünnungsintervall umfassen, wo auch wir möglicherweise eine mittlere Kurve einlegen dürften. Zugunsten unserer Messungen spricht weiter die gute Übereinstimmung unserer λ_∞-Werte mit denen der älteren Versuche GOLDSCHMIDTS, sowie die neu erhaltene Grenzleitfähigkeit des Natriumpikrats. Letztere gibt nämlich mit der nach dem STOKESschen Gesetz berechneten Wanderungsgeschwindigkeit des Pikrations 49·0, die Beweglichkeit 45·7 für das Natriumion, ein Wert, der sowohl mit dem von FRAZER und HARTLEY[1]) wie mit dem von ULICH[2]) angegebenen zusammenfällt. Betrachtet man noch weiter die konstante Differenz zwischen den Beweglichkeiten des Natrium- und des Piperidiniumions bei wechselnden Anionen 12·1 und die zwischen denen des Chlor- und Pikrations bei wechselnden Kationen 5·8, so ist die Möglichkeit einer Fehlbestimmung stark reduziert worden.

3. Äthylalkohol.

Die Versuche in Äthylalkohol wurden in völliger Analogie zu denen in Methylalkohol ausgeführt. Von den schon vorliegenden Messungen an äusserst verdünnten Lösungen waren nur die von WALDEN, ULICH und LAUN[3]) an Tetraäthylammoniumpikrat von Interesse für uns, indem diese die Bestätigung der WALDENschen Regel $\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$ für diese Verbindung ergaben.

Eigenleitfähigkeit des Alkohols: $\varkappa_{25} = 3{\cdot}2$ bis $7{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$ $\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$.

Tabelle 15. Molare Leitfähigkeit von *NaCl*.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
45950	4·67	42·54	46438	4·64	42·07
11783	9·21	41·30	25799	6·23	41·92
7325	11·70	40·93	18918	7·27	41·90
3463	17·00	40·06	4763	14·49	40·24
2393	20·40	39·30			
1898	22·9	38·74			
	$a_{ber} = 147$	$\lambda_\infty = 43{\cdot}0$		$a_{gef} = 191$	

[1]) FRAZER und HARTLEY, loc. cit. [2]) ULICH, loc. cit. [3]) WALDEN, ULICH und LAUN, loc. cit.

Tabelle 16. Molare Leitfähigkeit von *NaBr*.

Serie I.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
36000	5·27	43·88	3600	16·67	41·57
20000	7·07	43·64	2000	22·36	40·45
18000	7·95	43·64	1467	26·11	39·72
3667	16·51	41·39	600	40·83	37·15
2182	21·41	40·71	289	58·83	34·37

Serie II.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
18181	7·43	43·38
10474	9·77	43·17
7742	11·36	42·87
6340	12·56	42·60
3667	16·51	41·66
2182	21·40	40·71
1985	22·45	40·65
1245	28·34	39·57

$a_{ber} = 150$ $\lambda_\infty = 44{\cdot}9$ $a_{gef} = 192$

Tabelle 17. Molare Leitfähigkeit von *NaJ*.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
45000	4·71	46·89	45000	4·71	46·93
25000	6·33	46·63	34730	5·37	46·40
18335	7·39	46·58	19295	8·08	46·24
4615	14·72	45·22	14150	8·41	46·02
2826	18·82	44·50	4546	14·83	45·26
2121	21·67	43·95	3562	16·76	44·74
495	44·95	39·89	495	44·92	39·85

$a_{ber} = 154$ $\lambda_\infty = 47{\cdot}8$ $a_{gef} = 179$

Tabelle 18. Molare Leitfähigkeit von *Na*-Pikrat.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
45000	4·71	43·72	22500	6·67	43·64
25000	6·33	43·49	12500	8·95	43·18
18335	7·39	43·36	3929	15·92	41·23
4615	14·69	41·54	2500	19·96	40·00
2826	18·77	40·38	1912	22·87	39·13
2121	21·67	39·50			
564	42·02	33·78			

$a_{gef} = 151$ $\lambda_\infty = 45{\cdot}8$ $a_{ber} = 218$

Tabelle 19.

Molare Leitfähigkeit von *Na*-Trinitro-*m*-Kresylat.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
22400	6·68	42·04	22030	6·73	42·08
12440	8·96	41·63	2225	21·20	38·36
9124	10·47	41·26	1282	27·93	36·41
3732	16·37	39·64	549	42·68	32·52
2488	20·05	38·62			
1935	22·73	37·82			

$a_{ber} = 149$ $\lambda_\infty = 44·0$ $a_{gef} = 217$

Tabelle 20.

Molare Leitfähigkeit von Piperidinium-Chlorid.

Serie I.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
45000	4·71	47·38	21794	6·77	47·07
25000	6·33	47·33	2201	21·33	42·62
18335	7·39	47·01	1268	28·08	40·22
4615	14·72	45·04	938	32·65	38·77
2826	18·82	43·60	484	45·45	34·58
569	41·92	36·12			

Serie II.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
13500	8·61	46·97
7500	11·55	46·09
5500	13·48	45·51
4545	14·83	44·65
4500	15·08	45·01
2619	19·54	43·27
1935	22·73	42·16

$a_{ber} = 157$ $\lambda_\infty = 50·4$ $a_{gef} = 362$

Tabelle 21.

Molare Leitfähigkeit von Piperidinium-Pikrat.

Serie I.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
45000	4·71	51·08	72000	3·73	51·44
25000	6·33	50·73	40000	5·00	51·47
18335	7·39	50·29	7333	11·68	48·53
15000	8·16	49·80	4363	15·14	47·15
2167	21·48	44·02	853	34·24	39·66
625	40·02	37·42			

Serie II.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
25000	6·33	56·73
14400	8·33	49·75
5333	13·69	47·76
2743	19·09	45·37

$a_{ber} = 161$ $\lambda_\infty = 53{\cdot}2$ $a_{gef} = 408$

Tabelle 22.

Molare Leitfähigkeit von Piperidinium-Trinitro-*m*-Kresylat.

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
22500	6·67	48·42	22500	6·67	48·38
12500	8·95	47·73	12500	8·95	47·67
9167	10·44	47·11	2292	20·89	42·63
2308	20·82	42·71	1364	27·08	40·29
1413	26·61	40·27	1015	31·38	38·38
1060	30·56	38·67	833	34·65	37·17

$a_{ber} = 159$ $\lambda_\infty = 51{\cdot}4$ $a_{gef} = 418$

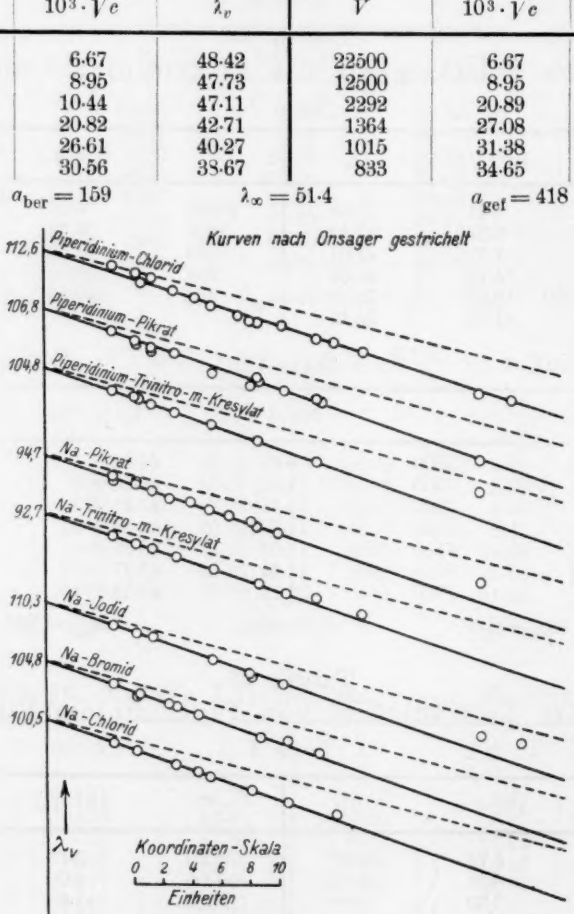


Fig. 4. Leitfähigkeitskurven in Äthylalkohol.

Gegenüber den umgerechneten älteren Grenzleitfähigkeiten zeigen die Piperidiniumsalze ziemlich grosse Abweichungen, während sämtliche Natriumsalze gute Übereinstimmung geben. Hier finden wir für *NaCl*, *NaBr* und *NaJ*: 43·0, 44·9 und 47·8 gegen 44·3, 44·4 und 47·8 für die entsprechenden Salze nach GOLDSCHMIDT und DAHLL[1]) und für *Na*-Pikrat bzw. *Na*-Trinitro-m-Kresylat 45·8 und 44·0 gegen 46·3 und 43·7 nach GOLDSCHMIDT und uns[2]). In bezug auf gegenseitige Übereinstimmung lassen die Versuche auch in diesem Alkohol nichts zu wünschen übrig. Die Differenz Piperidiniumion-Natriumion wird an allen drei Salzpaaren konstant = 7·4 gefunden.

Auch in äthylalkoholischer Lösung liegen alle experimentell gefundenen Leitfähigkeitskurven unter den theoretisch berechneten. Charakteristisch für diesen Alkohol ist aber der bei den verschiedenen Salzgruppen weit verschiedene Neigungswinkel. Am flachsten verlaufen die Kurven der Natrium-Halogenide, danach folgen die Natrium-Trinitrophenylate und am steilsten sind die der Piperidiniumsalze.

B. Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs.

Die Berechnung der Grenzleitfähigkeit einer mittelstarken oder schwachen Säure in alkoholischer Lösung hat H. GOLDSCHMIDT stets aus dem λ_∞-Wert des entsprechenden Natriumsalzes und dem des Chlorwasserstoffs durchgeführt. Die sichere Festlegung des letzteren war deshalb unumgänglich notwendig um die übrigen Messungen für diesen Zweck verwerten zu können. Es schien weiter wünschenswert einige Messungen an wasserhaltigen Alkoholen auszuführen, um durch eine Berechnung der Wasserstoffionenverteilung die Gültigkeit der von H. GOLDSCHMIDT[3]) abgeleiteten Formel:

$$\Lambda_0 - \Lambda_n = \frac{(u - u_1)}{r + n} \cdot n$$

für die nach der Qudratwurzel-Gerade extrapolierten Grenzleitfähigkeiten zu prüfen. In den angeführten Formeln sind Λ_0 und Λ_n die Grenzleitfähigkeiten einer Säure in absolutem Alkohol und in einem solchen von der Wassermolarität n, r ist die Gleichgewichtskonstante der Ionenverteilung Alkohol—Wasserstoffion—Wasser und $(u - u_1)$ die Differenz zwischen den Beweglichkeiten der beiden Ionenarten

[1]) GOLDSCHMIDT und DAHLL, Z. physikal. Chem. **114**, 1. 1925. [2]) GOLDSCHMIDT, MARUM und THOMAS, Z. physikal. Chem. **132**, 257. 1928. [1]) H. GOLDSCHMIDT, Z. physikal. Chem. **89**, 129. 1915.

Alkohol · $H^{\cdot}$ und Wasser · $H^{\cdot}$. Da wir für die verwendeten Alkohol—Wassergemische weder Dielektrizitätskonstanten noch Viskositätsbestimmungen zur Verfügung hatten, so ist bei den folgenden Tabellen von einer Berechnung der theoretischen Leitfähigkeitskurven abgesehen worden.

Tabelle 23.

Molare Leitfähigkeit von *HCl* in absolutem Methylalkohol[1]).

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
45000	4·71	193·8	45000	4·71	193·4
25000	6·33	192·7	25000	6·33	192·8
22500	6·67	192·4	18335	7·39	192·0
9167	10·44	190·2	4615	14·72	187·6
7500	11·50	189·5			

$\lambda_\infty = 196{\cdot}7$

Tabelle 24. Molare Leitfähigkeit von *HCl* in wasserhaltigem Metyhlalkohol.

$n = 0{\cdot}05$		$n = 0{\cdot}5$		$n = 1{\cdot}0$	
V	λ_v	V	λ_v	V	λ_v
22500	177·7	45000	130·1	45000	115·5
12500	175·6	25000	129·9	25000	115·4
9167	174·5	22500	130·0	12500	115·3
7500	173·9	12500	129·5	9167	114·5
3609	172·1	9167	128·6	4500	113·6
2500	171·0	4500	127·1		
1974	169·4	2500	125·8		
	$\lambda_\infty = 179{\cdot}8$		$\lambda_\infty = 132{\cdot}2$		$\lambda_\infty = 117{\cdot}0$

Tabelle 25.

Molare Leitfähigkeit von *HCl* in absolutem Äthylalkohol[1]).

V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v	V	$10^3 \cdot \sqrt{c}$	λ_v
36000	5·27	82·92	36000	5·27	82·73
20000	7·02	82·07	20000	7·02	82·16
14667	8·26	81·96	14667	8·26	81·96
12000	8·92	82·19	7200	11·78	81·16
7200	11·78	81·06	3600	16·67	79·91
3600	16·67	80·08	2000	22·36	77·72
2000	22·36	78·03	1467	26·72	76·29
1467	26·72	76·55	900	33·33	73·39
500		69·39			

$\lambda_\infty = 84{\cdot}7$

[1]) Die Messungen an *HCl* in absoluten Alkoholen sind nur von E. Marum ausgeführt worden.

Tabelle 26. Molare Leitfähigkeit von *HCl* in wasserhaltigem Äthylalkohol.

$n = 0{\cdot}048$		$n = 0{\cdot}1$		$n = 0{\cdot}5$	
V	λ_v	V	λ_v	V	λ_v
36000	65·31	36000	57·74	9000	47·25
20000	65·00	20000	57·42	5000	46·43
14667	64·60	14667	57·00	3667	45·98
7200	63·49	7200	56·20	900	42·80
3600	62·14	4000	55·23	524	40·90
2000	60·50	3600	55·15		
1467	59·36	2000	53·59		
1200	58·01	1467	52·66		
	$\lambda_\infty = 67{\cdot}0$		$\lambda_\infty = 59{\cdot}2$		$\lambda_\infty = 48{\cdot}7$

Analog zu den Salzversuchen finden wir auch bei Chlorwasserstoff in absolutem Methylalkohol eine Leitfähigkeitskurve, die im Vergleich mit den älteren Messungen GOLDSCHMIDTS anomal steil verläuft. Als Grenzleitfähigkeit wird doch sowohl nach den neuen wie nach den älteren Versuchen dieselbe Zahl 196·7 erhalten. In absolutem Äthylalkohol ist der neue Wert 84·7 etwas höher als zuvor. Sonst ist die Übereinstimmung so gut, dass man, wo neue Versuche nicht vorliegen, die ungerechneten älteren Bestimmungen der weiteren Berechnung zugrunde legen darf[1]). In Tabelle 27 sind die Grenzleitfähigkeiten des Chlorwasserstoffs in Methyl- und Äthylalkohol mit steigendem Wassergehalt zusammengestellt.

Tabelle 27. Grenzleitfähigkeiten des Chlorwasserstoffs in absoluten und wasserhaltigen Alkoholen.

n	Methylalkohol	Äthylalkohol
0·0	196·7	84·7
0·05	179·8	67·0
0·1	168·6	59·2
0·2	152·7	52·8
0·3	143·7	—
0·5	132·2	48·7
1·0	117.0	47·8

Zur Berechnung von r und $(u - u_1)$ ist die graphische Methode verwendet worden, indem wir von der transformierten Gleichung

$$n = -r + (u - u_1) \cdot \frac{n}{\Lambda_0 - \Lambda_n}$$

[1]) Verwendet sind die Versuche von GOLDSCHMIDT und DAHLL, Z. physikal. Chem. **114**, 1. 1925.

Gebrauch machten. Aufgetragen gegen $\frac{n}{\Lambda_0 - \Lambda_n}$ müssen also, falls die Gleichung ihre Gültigkeit bewährt, die Wassermolaritäten n einer Geraden entsprechen, deren Neigungswinkel von $(u - u_1)$ bestimmt ist. Die Verteilungskonstante r ergibt sich dann aus dem von der Geraden unterhalb der X-Achse abgeschnittenen Stück der Ordinatenachse. Aus Fig. 5, die die gefundenen Geraden wiedergibt, wird man erkennen können, wie gut die obige Gleichung erfüllt ist. Die ge-

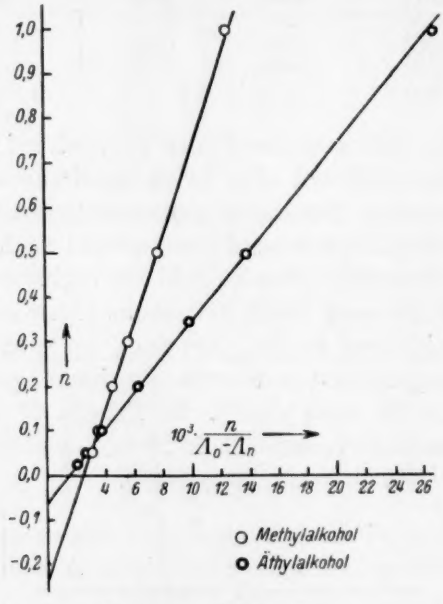


Fig. 5. Graphische Darstellung der Gleichung: $n = -r + (u - u_1)\frac{n}{\Lambda_0 - \Lambda_n}$.

suchten Grössen r und $(u - u_1)$ wurden in Methylalkohol zu 0·25 und 97·5 und in Äthylalkohol zu 0·06 und 40·3 erhalten. Streng genommen hätte man eigentlich die Λ_n-Werte für die Viskositätserhöhung des Lösungsmittels durch den Wasserzusatz korrigieren sollen, doch sind die verwendeten kleinen Wasserzusätze fast ohne Einfluss auf den linearen Verlauf der Kurven.

Diskussion der Resultate.

An Tetraäthylammoniumpikrat hatten P. Walden und Mitarbeiter in einer grossen Anzahl Lösungsmitteln die Waldensche Regel und damit auch die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für

die Beweglichkeit des Tetraäthylammonium- und des Pikrations bestätigen können. Von $l \cdot \eta = 0{\cdot}295$ für das hochsymmetrische Tetraäthylammoniumion ausgehend hat besonders H. ULICH[1]) die Beweglichkeit einer grossen Anzahl Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Die folgende Tabelle, die sowohl die Beweglichkeit wie das Produkt dieser mit der Viskosität für alle von uns untersuchten Ionen enthält, basiert ebenfalls auf der Zahl 0·295 bzw. auf den daraus berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten des Pikrations in den beiden Alkoholen.

Tabelle 28. Ionenbeweglichkeiten in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol.

Ion	Wasser $\eta = 0{\cdot}00894$		Methylalkohol $\eta = 0{\cdot}00545$		Äthylalkohol $\eta = 0{\cdot}01087$	
	l	$l \cdot \eta$	l	$l \cdot \eta$	l	$l \cdot \eta$
Pikrat	**30·1**	**0·269**	**49·0**	**0·267**	**24·2**	**0·263**
Trinitro-*m*-Kresylat .	29·1	0·260	47·0	0·256	22·4	0·244
Chlor	76·3	0·682	54·8	0·299	21·4	0·232
Brom	—	—	59·1	0·322	23·3	0·253
Jod	—	—	64·6	0·352	26·2	0·285
Natrium	51·2	0·458	45·7	0·249	21·6	0·235
Piperidinium	37·2	0·333	57·8	0·315	29·0	0·315
Alkohol $\cdot H'$	—	—	141·9	0·773	63·3	0·687
Wasser $\cdot H'$	—	—	44·4	0·242	23·0	0·250

Wie man sieht, ist $l \cdot \eta$ für Pikration nicht völlig konstant, sondern es ist vielmehr in der Richtung Wasser—Methylalkohol—Äthylalkohol ein schwacher Gang entsprechend den Zahlenwerten 0·269, 0·267 und 0·263 zu erkennen. Allein gesehen hätte man wohl dieser geringen Abweichung keine Bedeutung zulegen dürfen, doch deuten unsere neuen Messungen an Trinitro-*m*-Kresylation darauf, dass hier ein reelles Versagen der strengen Gültigkeit des STOKESschen Gesetzes vorliegt. Würde man nämlich dieses auf die Differenz zwischen den Beweglichkeiten des Pikrat- und des Trinitro-*m*-Kresylations anwenden, so hätte man in Äthylalkohol als Differenz der Leitfähigkeiten 0·8 finden müssen, während sie nach den direkten

[1]) H. ULICH, Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen. Berlin 1926. Z. angew. Chem. 41, 443. 1928.

Messungen 1·8 beträgt. Man müsste in diesem Fall einen unwahrscheinlich grossen relativen Versuchsfehler annehmen, um die Versuche mit der Theorie in Einklang zu bringen. Dieser ist aber mit der völlig gleichen Differenz der Messungen an je zwei Natrium- und Piperidiniumsalzen nicht denkbar.

Auffällig ist übrigens auch das Verhalten des Piperidiniumions, das man in Analogie mit den schon besprochenen Pikrat- und Tritnitro-*m*-Kresylationen ebenfalls als nicht solvatisiert ansieht. Mit dieser Auffassung in direktem Widerspruch steht nämlich die Tatsache, dass es in beiden Alkoholen zur Vollkommenheit dem STOKESschen Gesetz gehorcht, dagegen in Wasser eine zu grosse Beweglichkeit besitzt. Möglich ist es ja, dass bei diesen Ionen eine teilweise Solvatation oder ein Mitschleppen von Lösungsmittel den scheinbaren Ionenradius vergrössert oder auch, dass infolge Dipolwirkungen die scheinbare Viskosität erhöht wird.

Interessant ist weiter die Konstanz des Produktes $l \cdot \eta$ für das Komplexion Wasser $\cdot H^{\cdot}$ in Alkohol. Die Gültigkeit des Reibungsgesetzes scheint uns in diesem Falle die reelle Existenz derartiger Ionenkomplexe zu bestätigen. Was die übrigen Ionen anbelangt, so finden wir bei ihren Beweglichkeiten nichts Neues. Dass sie in Methylalkohol von den von H. ULICH angegebenen Werten etwas abweichen ist klar, da er auf die Messungen von FRAZER und HARTLEY gebaut hat. Bei den übrigen Zahlen finden wir aber gute Übereinstimmung, abgesehen von der Beweglichkeit des Wasserstoffions in Äthylalkohol, die nach unseren neueren Messungen etwas höher herauskommt.

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeiten der Natrium- und Piperidiniumsalze des Chlorwasserstoffs, der Pikrinsäure und des Trinitro-m-Kresols in Wasser wurden gemessen und ihre Grenzleitfähigkeiten nach den Quadratwurzelgeraden extrapoliert.

2. Die Leitfähigkeiten derselben Salze sowie die des *NaBr* und des *NaJ* wurden in Methyl- und Äthylalkohol bis zu einer Verdünnung von 45000 Liter/Mol untersucht. Die erhaltenen Grenzleitfähigkeiten zeigten im grossen und ganzen gute Übereinstimmung mit denen der älteren Versuche GOLDSCHMIDTS.

3. Die Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs in absolutem und wasserhaltigem Methyl- und Äthylalkohol wurde ebenfalls bis $V = 45000$ Liter/Mol gemessen. Mit Hilfe der gefundenen Λ-Werte

wurden die Verteilungskonstanten des Gleichgewichtes Alkohol—Wasserstoffion—Wasser und die Differenz zwischen den Beweglichkeiten der Komplexionen Alkohol $\cdot H^{\cdot}$ und Wasser $\cdot H^{\cdot}$ in beiden Alkoholen berechnet.

4. Die Beweglichkeiten der untersuchten Ionenarten bei unendlicher Verdünnung wurden berechnet und das Produkt $l \cdot \eta$ auf Konstanz geprüft.

Herrn Prof. H. Goldschmidt, der die Kosten dieser ihm besonders interessierenden Arbeit aus einer ihm zur Verfügung gestellten Bewilligung von Statens Forskningsfond deckte, und uns auch sonst in jeder Weise unterstützte, möchten wir an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. Ebenso möchte der eine von uns, L. Thomas, der Leitung von A. C. Hauens Legat, Oslo, für ein bewilligtes Stipendium danken, das in Verbindung mit dieser Arbeit benutzt wurde.

Oslo, Chemisches Laboratorium der Universität.
Juli 1929.

Löslichkeitsbeeinflussung und Solvatation in nichtwässerigen Salzlösungen.

Von

P. P. Kosakewitsch.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 29.)

Alkalihalogenide setzen die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Methyl-, Äthyl- und *n*-Butylalkohol und in Aceton herab. Im Äthylalkohol wurden lyotrope Reihen $Li > Na$ und $J > Br > Cl$, im Methylalkohol $Li > Na$ und $J > Cl > Br$ gefunden. In konzentrierten Lösungen binden Salze 3 bis 5 Grammol Methyl- oder Äthylalkohol, bei unendlicher Verdünnung 7 bis 10 Grammolekeln pro 1 Grammol Salz.

Einleitung.

Typische Salze, vor allem anorganische, setzen, wie bekannt, die Löslichkeit schwerlöslicher Stoffe im Wasser herab (das Aussalzen), wobei die Metall- und Säurereste sich nach abnehmender Wirkung in lyotrope Reihen $Cl > Br > J$ und $Li > Na > K$[1]) gruppieren lassen.

Vorliegende Arbeit wurde hauptsächlich vorgenommen, um an der Löslichkeitsbeeinflussung die Umkehrung der Reihe der Säurereste (d. h. nicht $Cl > Br > J$, sondern $J > Br > Cl$) zu überprüfen, welche vorher aus der Oberflächenspannung von nichtwässerigen Salzlösungen ermittelt wurde[2]). Da, ferner, der Einfluss von Salzen auf die Oberflächenspannung von Äthylalkohol—Wassergemischen den Eindruck erweckt, dass im Äthylalkohol die Alkalijodide stärker solvatisiert sind als Bromide und diese wieder stärker als Chloride[3]), so wollten wir durch Messungen der Löslichkeitserniedrigung auch diese letztere Annahme einer quantitativen Prüfung unterwerfen.

Was die vorangegangenen Arbeiten anbetrifft, so ist uns nur eine Arbeit von E. G. Thorin[4]) über die Löslichkeit des Phenylthioharnstoffes in alkoholischen Salzlösungen bekannt, deren Autor eine Löslichkeitszunahme feststellen konnte, was wohl auf die Bildung

---

[1]) Siehe z. B. G. Geffcken, Z. physikal. Chem. **49**, 257. 1904. W. Manchot und Mitarbeiter, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **141**, 45. 1924. S. Glasstone und A. Pound, J. Chem. Soc. London **127**, 2660. 1925 u. a. [2]) Z. physikal. Chem. **133**, 12. 1928. **136**, 196. 1928. **138**, 160. 1928. Berichtigung. [3]) Z. physikal. Chem. **136**, 199 bis 206. 1928. [4]) E. G. Thorin, Z. physikal. Chem. **89**, 685. 1915.

von Verbindungen zwischen Phenylthioharnstoff und Salzen zurückgeführt werden dürfte[1]). Nun dachten wir diese letzte Möglichkeit dadurch zu vermeiden, dass wir als Untersuchungsobjekt Kohlenstoffdioxyd gewählt haben. Dann aber bietet Kohlendioxyd noch den Vorteil, dass anstatt gasometrischen Messungen (wie dies bei anderen Gasen der Fall ist) ein einfaches analytisches Verfahren verwendet werden konnte.

Experimenteller Teil.

Im wesentlichen war unsere Versuchsanordnung einer solchen von A. CHRISTOFF[2]) gleich, mit dem Unterschied, dass das CO_2-Gehalt nicht durch wägen der Absorptionsgefässe sondern durch Titrieren in abgewogenen Portionen der Lösungen bestimmt wurde.

Die Salzlösungen im wasserfreien Methyl- oder Äthylalkohol wurden in kleine Drechselflaschen eingebracht und durch die letzteren während 2 bis 4 Tage ein langsamer CO_2-Strom geleitet. Jodidlösungen wurden dabei vor Tageslicht geschützt. Das Kohlendioxyd wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Calciumcarbonat gewonnen und in üblicher Weise gereinigt und getrocknet; vor dem Eintreten in die Absorptionsgefässe wurde der Gasstrom mit Dämpfen des Lösungsmittels gesättigt. Die Temperatur wurde mit einem in die Flüssigkeit eingetauchten Thermometer gemessen. Die mit CO_2 gesättigte Lösung wurde folgenderweise analysiert: ein Teil der zu untersuchenden Lösung wurde aus dem Absorptionsgefäss mit einem CO_2-Strom auf den Boden einer Flasche von etwa 400 cm³ Inhalt herausgedrängt, in welche vorher 30 cm³ einer $^1/_{10}$ norm. Kalilauge und 250 bis 300 cm³ kohlensäurefreien Wassers eingebracht wurden. Die Flasche wurde vor und nach Einbringen der zu analysierenden Lösung gewogen. Die Titration mit $^1/_{10}$ norm. HCl gegen Phenolphthalein[3]) geschah in derselben Flasche. Es stellte sich dabei unter anderem heraus, dass beim Anwenden von Barytwasser anstatt Ätzkali zum Absorbieren der Kohlensäure stets zu wenig Kohlendioxyd gefunden wird, da etwas CO_2 durch den sich bildenden Niederschlag festgehalten wird; diese CO_2-Reste werden an die umgebende Barytlösung nur im Laufe längerer Zeit abgegeben. Die Ermittlung des Salzgehaltes geschah nach VOLHARD, wozu eine zweite Portion der an CO_2 gesättigten Lösung in ein passendes Messkölbchen in der oben beschriebenen Weise eingewogen und bis zur Marke mit Wasser verdünnt wurde.

Was die Berechnung der Resultate anbetrifft, so ist die Löslichkeit des Kohlendioxyds auf 760 mm und 15° (für Methylalkohol) oder 20° (für Äthylalkohol) reduziert worden. Der Dampfdruck von

[1]) Wie stark die Löslichkeit dadurch zunehmen kann, ist z. B. schon aus der Tatsache ersichtlich, dass Äthylacetat mit einer 60%igen wässerigen LiJ-Lösung in allen Verhältnissen mischbar ist. S. GLASSTONE und A. POUND, loc. cit. [2]) A. CHRISTOFF, Z. physikal. Chem. **53**, 322. 1905. [3]) F. AUERBACH und H. PICK, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **45**, 118. 1913.

Lösungen wurde nach der Gleichung von RAOULT[1]) berechnet. Die Löslichkeit des Kohlendioxyds (M_{CO_2}) ist in den Tabellen in Grammmol CO_2 auf 100 Grammol Alkohol angegeben; ebenso ist auch der Salzgehalt der Lösung (M_{Salz}) ausgedrückt.

Die auf diese Weise erhaltenen Daten sind im allgemeinen genau bis auf 2%; auch die Übereinstimmung mit den Literaturangaben ist zufriedenstellend (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1[2]).

Lösungsmittel	t^0	M_{CO_2}	Autor
C_2H_5OH (97%)	20	0·719	JUST (1900)
C_2H_5OH	20	0·713	MÜLLER, LUBARSCH (1889)
C_2H_5OH	20	0·780	BOHR (1901)
C_2H_5OH	20	0·768	eigene Beobachtung
CH_3OH	15	0·787	JUST (1900)
CH_3OH	15	0·825	eigene Beobachtung

Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, dass Alkohol von MÜLLER und LUBARSCH wahrscheinlich Wasser enthielt, den Resultaten BOHRS aber stehen unsere Daten ziemlich nahe (Unterschied etwa 1·5%). In der Tabelle 2 sind unsere Löslichkeitsangaben (CO_2 in C_2H_5OH) für verschiedene Temperaturen zusammengestellt. Nach BOHRS Angaben wird $\Delta M_{CO_2} = 100 \cdot \frac{M_{15^0} - M_{20^0}}{M_{20^0}}$ zu 9·8% berechnet, aus unseren Daten der Tabelle 2 gehen 9·6% hervor; ebenso ist nach BOHR $\Delta M_{CO_2} = 100 \cdot \frac{M_{20^0} - M_{25^0}}{M_{20^0}}$ = 7·4%, welchen Wert auch unsere Daten liefern.

Tabelle 2.

t^0	M_{CO_2}	Anmerkung	t^0	M_{CO_2}	Anmerkung
15	0·842	graph. extrapol.	20	0·768	graph. interpol.
16·75	0·813		21·25	0·750	
17·25	0·802		22·25	0·739	
18·50	0·788		23·0	0·736	
20	0·768	graph. interpol.	25	0·711	graph. extrapol.

Für Methylalkohol ist die Übereinstimmung nicht so gut: wir fanden bei 15° M_{CO_2} = 0·825, wogegen nach JUST der Wert 0·787 errechnet wird (siehe Tabelle 1), der Unterschied beträgt also etwa 4·8%.

[1]) Siehe z. B. bei P. WALDEN, Molekulargrössen von Elektrolyten, S. 94. 1923.
[2]) Literaturangaben nach A. SEIDELL, Solubilities, S. 232 bis 234. 1919.

In den Tabellen 3 und 4 sind die auf 760 mm und 15° oder 20° reduzierten Originalzahlen, in Tabellen 5 und 6 die für ganze M_{Salz}-Werte interpolierten, mitgeteilt. ΔM_{CO_2} ist gleich $100 \cdot \frac{M'_{CO_2} - M''_{CO_2}}{M'_{CO_2}}$; M'_{CO_2} bezieht sich auf CO_2-Lösung im reinen Alkohol, M''_{CO_2} auf die betreffende Salzlösung bei gleicher Temperatur (also, 20° für C_2H_5OH und 15° für CH_3OH). S bedeutet die Solvatation in Grammol Alkohol pro 1 Grammol Salz, deren Berechnungsmethode weiter unten angegeben wird.

Tabelle 3. Lösungen in C_2H_5OH bei 20°.

Salz	M_{Salz}	M_{CO_2}	Salz	M_{Salz}	M_{CO_2}
LiCl	0·00	0·768	*LiJ*	0·00	0·768
LiCl	2·69	$0·64_8$	*LiJ*	2·18	$0·64_0$
LiCl	5·44	$0·58_5$	*LiJ*	5·32	$0·49_8$
LiCl	8·47	$0·49_8$	*LiJ*	10·40	$0·38_3$
LiCl	15·11	$0·38_8$	*NaJ*	0·00	0·768
LiBr	0·00	0·768	*NaJ*	1·27	$0·70_5$
LiBr	1·56	$0·68_0$	*NaJ*	2·97	$0·62_9$
LiBr	2·48	$0·66_2$	*NaJ*	3·87	$0·61_2$
LiBr	3·75	$0·61_2$	*NaJ*	4·38	$0·57_9$
LiBr	6·42	$0·54_3$	*NaJ*	8·44	$0·51_2$

Tabelle 4. Lösungen in CH_3OH bei 15°.

Salz	M_{Salz}	M_{CO_2}	Salz	M_{Salz}	M_{CO_2}
LiCl	0·00	0·825	*LiJ*	0·00	0·825
LiCl	3·37	$0·62_9$	*LiJ*	1·17	$0·74_7$
LiCl	4·92	$0·58_5$	*LiJ*	2·41	$0·66_9$
LiCl	6·43	$0·50_3$	*NaJ*	0·00	0·825
LiCl	9·17	$0·40_4$	*NaJ*	2·64	$0·67_5$
LiBr	0·00	0·825	*NaJ*	2·86	$0·64_1$
LiBr	3·06	$0·65_5$	*NaJ*	4·78	$0·55_3$
LiBr	5·74	$0·55_9$	*NaJ*	8·35	$0·44_6$
LiBr	7·41	$0·49_0$			
LiBr	10·31	$0·40_2$			

Tabelle 5. Lösungen in C_2H_5OH bei 20°.

	M_{LiCl} ·	0	1	2	4	6	8	10	12
Lithium-chlorid	M_{CO_2} ·	0·768	$0·72_0$	$0·68_2$	$0·61_7$	$0·56_4$	$0·51_4$	$0·47_0$	$0·43_2$
	ΔM_{CO_2}	—	$6·_2$	$11·_2$	$19·_7$	$26·_6$	$33·_1$	$38·_7$	$43·_8$
	S . . .	[7·0]	$6·_2$	$5·_6$	$4·_9$	$4·_4$	$4·_1$	$3·_9$	$3·_7$

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Lithium-bromid	M_{LiBr}	0	1	2	4	6	—	—	—
	M_{CO_2} .	0·768	$0·71_2$	$0·67_0$	$0·60_2$	$0·54_7$	—	—	—
	ΔM_{CO_2}	—	7·3	12·8	21·6	28·6	—	—	—
	S . . .	[8·5]	7·3	6·4	5·4	4·8	—	—	—
Lithium-jodid	M_{LiJ} .	0	1	2	4	6	8	10	—
	M_{CO_2} .	0·768	$0·70_2$	$0·65_0$	$0·55_4$	$0·47_6$	$0·42_1$	$0·38_8$	—
	ΔM_{CO_2}	—	8·6	15·4	27·9	38·0	45·2	50·8	—
	S . . .	[10·0]	8·6	7·7	7·0	6·2	5·6	5·1	—
Natrium-jodid	M_{NaJ} .	0	1	2	4	6	8	—	—
	M_{CO_2} .	0·768	$0·72_0$	$0·67_5$	$0·60_4$	$0·55_0$	$0·51_7$	—	—
	ΔM_{CO_2}	—	6·3	12·1	21·8	28·4	32·7	—	—
	S . . .	[7·0]	6·3	6·0	5·4	4·8	4·1	—	—

Tabelle 6. Lösungen in CH_3OH bei 15°.

Lithium-chlorid	M_{LiCl} .	0	1	2	4	6	8	10
	M_{CO_2} .	0·825	$0·76_2$	$0·70_8$	$0·61_1$	$0·52_6$	$0·45_0$	—
	ΔM_{CO_2}	—	7·6	14·2	25·9	36·2	45·4	—
	S . . .	[8·0]	7·6	7·1	6·5	6·0	5·7	—
Lithium-bromid	M_{LiBr}	0	1	2	4	6	8	10
	M_{CO_2} .	0·825	$0·76_4$	$0·71_0$	$0·61_8$	$0·54_0$	$0·47_0$	$0·41_0$
	ΔM_{CO_2}	—	7·4	13·9	25·1	34·6	43·0	50·3
	S . . .	[8·0]	7·4	7·0	6·3	5·8	5·4	5·0
Lithium-jodid	M_{LiJ} .	0	1	2	—	—	—	—
	M_{CO_2} .	0·825	$0·75_6$	$0·69_3$	—	—	—	—
	ΔM_{CO_2}	—	8·4	16·0	—	—	—	—
	S . . .	[9·0]	8·4	8·0	—	—	—	—
Natrium-jodid	M_{NaJ} .	0	1	2	4	6	8	—
	M_{CO_2} .	0·825	$0·75_8$	$0·69_8$	$0·59_8$	$0·51_8$	$0·45_7$	—
	ΔM_{CO_2}	—	8·1	15·4	27·5	37·2	44·6	—
	S . . .	[8·7]	8·1	7·7	6·9	6·2	5·6	—

Besprechung der Resultate.

Das Gesamtbild der Löslichkeitsbeeinflussung zeigt Fig. 1, in welcher die Löslichkeitserniedrigung (ΔM_{CO_2}) durch Lithiumhalogenide im Äthylalkohol graphisch dargestellt ist. Aus diesen Kurven wie auch aus der Betrachtung der ΔM_{CO_2}-Werte in der Tabelle 5 ergibt sich ohne weiteres die am Anfang erwähnte umgekehrte lyotrope Reihe $J > Br > Cl$. Wir stellten auch einige Versuche mit *n*-Butyl-

alkohol und Aceton an; im ersten wurde $LiJ > LiCl$, im zweiten $LiJ > LiBr$ gefunden.

In Tabelle 7 sind ΔM_{CO_2}-Werte für gleiche Salzkonzentrationen ($M_{Salz} = 2$) und verschiedene Alkohole zusammengestellt. Es ist zu ersehen, dass die aussalzende Wirkung von $LiCl$ beim Übergange zu den höheren Alkoholen immer schwächer wird, wogegen LiJ immer stärker aussalzend wirkt. Es sei hier bemerkt, dass auch die Löslichkeit beider Halogenide in Alkoholen sich in ähnlicher Weise ändert; beim Übergange zu den höheren Vertretern nimmt die des Jodids zu, des Chlorids aber ab[1]).

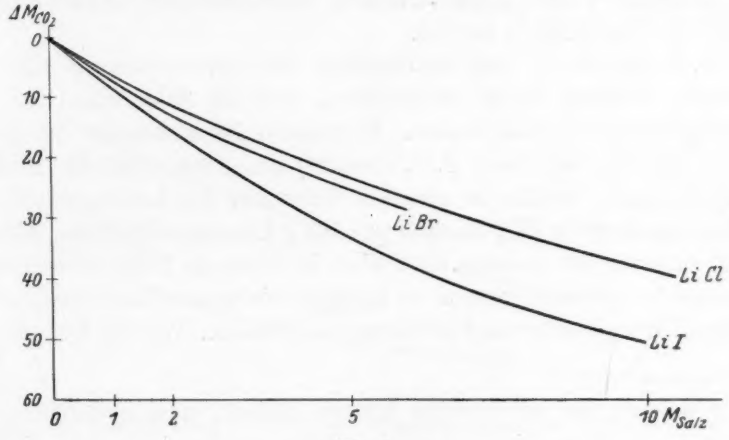


Fig. 1.

Tabelle 7. ΔM_{CO_2} in verschiedenen Alkoholen bei $M_{Salz} = 2$.

Alcohol	Salz	ΔM_{CO_2}	Alcohol	Salz	ΔM_{CO_2}	Alcohol	Salz	ΔM_{CO_2}
CH_3OH	$LiCl$	14·2	C_2H_5OH	$LiCl$	11·2	C_4H_9OH	$LiCl$	9·0
	LiJ	16·0		LiJ	15·4		LiJ	21·0

Im Methylalkohol (siehe Tabelle 6) finden wir für Säurereste die lyotrope Reihe $J > Cl > Br$, also eine Reihenfolge, die zwischen den für C_2H_5OH ($J > Br > Cl$) und für H_2O ($Cl > Br > J$) gefundenen liegt. Für die Metallreste ergibt sich in beiden Alkoholen $Li > Na$. Die oben auseinandergesetzten Verhältnisse stehen mit den Angaben von E. J. Howard und W. H. Patterson[2]) über den

[1]) J. H. Hildebrand, Solubility, S. 172. 1924. [2]) E. J. Howard und W. H. Patterson, J. Chem. Soc. London **129**, 2787. 1926.

Einfluss von Salzen auf die Mischungstemperatur beider Alkohole mit Kohlenwasserstoffen der Methanreihe im guten Einklang.

Nach V. Rothmund und N. Wilsmore[1]) ist die Löslichkeitsbeeinflussung gegenseitig, die Löslichkeit von Salzen muss also durch CO_2 vermindert werden. Nun konnten wir dies auch an nichtwässerigen Lösungen prüfen. Für Aceton fanden wir z. B., dass eine bei 16° an NaJ und CO_2 gesättigte Lösung nur 23·4 g NaJ pro 100 g Aceton enthält, während die Löslichkeit in reinem Aceton für die gleiche Temperatur 26·6 g NaJ beträgt[2]). Das Einleiten eines CO_2-Stroms in eine an NaJ gesättigte Lösung ruft schon nach 10 bis 15 Minuten die Bildung eines kristallinischen nadelförmigen Niederschlages ($NaJ \cdot 3\ CH_3COCH_3$?) hervor.

V. Rothmund[3]) hat bekanntlich als erster versucht die aussalzende Wirkung damit zu erklären, dass die Salze einen Teil des Lösungsmittels an sich binden. In unseren Berechnungen der Solvatation nahmen wir nach J. C. Philip[4]) an, dass nicht die Kohlendioxydmengen, welche in gleichen Volumina der Lösungen sich befinden, sondern die CO_2-Mengen pro 100 g Lösungsmittel, also Alkohol verglichen werden müssen. Da aber in unserem Falle verschiedene Alkohole in Betracht kamen, so bezogen wir unsere Löslichkeitsdaten nicht auf 100 g sondern auf 100 Grammol Alkohol. Was die Berechnung des S betrifft, so ist dieselbe höchst einfach, weil $S = 100 \dfrac{1 - \dfrac{M''_{CO_2}}{M'_{CO_2}}}{M_{Salz}}$ ist, wo M''_{CO_2} und M_{Salz} sich auf die betreffende an CO_2 gesättigte Salzlösung beziehen; M'_{CO_2} bezeichnet die Löslichkeit in reinem Alkohol. Wenn wir berücksichtigen, dass $\Delta M_{CO_2} = 100 \dfrac{M'_{CO_2} - M''_{CO_2}}{M'_{CO_2}}$ ist, so wird $S = \dfrac{\Delta M_{CO_2}}{M_{Salz}}$. Man erhält also die Solvatation einfach durch Dividieren der ΔM_{CO_2}-Werte durch die entsprechenden M_{Salz}-Werte in den Tabellen 5 und 6.

Die Abhängigkeit der so ermittelten Solvatation von der Salzkonzentration ist auf Fig. 2 graphisch dargestellt. Die Schnittpunkte der Kurven mit der Ordinatenachse ergeben die S-Werte für unend-

[1]) V. Rothmund und N. Wilsmore, Z. physikal. Chem. **40**, 611. 1902. [2]) K. Macy und E. W. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1548. 1926. [3]) V. Rothmund, Z. physikal. Chem. **33**, 401. 1900. [4]) J. C. Philip, J. Chem. Soc. London **91**, 711. 1907. J. Ch. Philip und A. Bramlay, J. Chem. Soc. London **107**, 377. 1915.

liche Verdünnung; diese graphisch extrapolierten Werte sind in den Tabellen 5 und 6 in Klammern gefasst.

Nach abnehmender Solvatation müssen also die Salze im Äthylalkohol in die Reihe Jodid > Bromid > Chlorid, im Methylalkohol aber Jodid > Chlorid > Bromid geordnet werden. Es ist interessant, dass in bezug auf die Oberflächenspannung die umgekehrte Reihe $J > Br > Cl$ auch für Methylalkohol erhalten bleibt[1]), obwohl nach abnehmender Solvatation man die Reihe Jodid > Chlorid > Bromid erhält (siehe Tabelle 6); dies könnte dadurch erklärt werden, dass

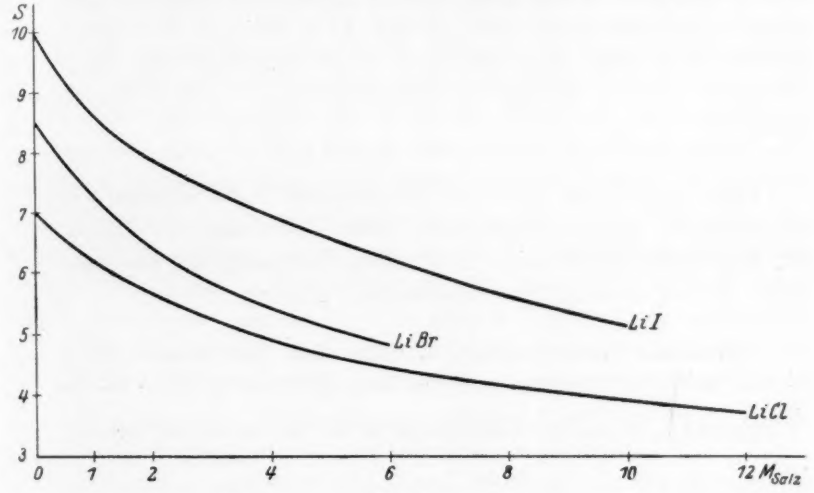


Fig. 2.

beim Übergang vom Äthylalkohol der Dissoziationsgrad von *LiBr* um so stärker wächst als der des *LiCl*, dass dieser Umstand das veränderte Verhältnis der Solvatationsgrössen deckt.

Tabelle 8. Solvatation bei unendlicher Verdünnung.

Lösungsmittel	*LiCl*		*LiBr*		*LiJ*		*NaJ*	
	Ulich	Unsere Messungen	Ulich	Unsere Messungen	Ulich	Unsere Messungen	Ulich	Unsere Messungen
CH_3OH	11	8	9—11	8	7—10	9	5—9	8—9
C_2H_5OH	10—11	7	10	8—9	8—9	10	6—8	7

[1]) Z. physikal. Chem. **136**, 196. 1928.

Die absoluten Solvatationswerte liegen in konzentrierten Salzlösungen zwischen 3 und 5, was mit den Angaben von W. E. S. TURNER und C. C. BISSETT, welche die kristallinischen Verbindungen $LiX \cdot 4\,C_2H_5OH$ und $LiX \cdot 3\,CH_3OH$ (auch $NaJ \cdot 3\,CH_3OH$) isoliert haben[1]), gut übereinstimmt. Bei unendlicher Verdünnung schwanken die Solvatationswerte zwischen 7 und 10; vergleichen wir diese letztere mit den Werten von H. ULICH[2]), welche aus den Ionenbeweglichkeiten berechnet wurden (siehe Tabelle 8), so können wir meistens eine gute Übereinstimmung feststellen. Doch bleibt aber der wesentliche Unterschied darin, dass nach H. ULICH die (obwohl nicht sehr scharf ausgesprochene) Reihenfolge $Cl > Br > J$ für alle untersuchten nichtwässerigen Lösungen folgt, während wir für Äthylalkohol $J > Br > Cl$ und für Methylalkohol $J > Cl > Br$ gefunden haben.

Diese Arbeit habe ich als Mitglied der Forschungskatheder für anorganische Chemie ausgeführt, dessen Vorsitzenden, Herrn Prof. Dr. J. S. TELETOW für seine zahlreichen Ratschläge ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

---

[1]) J. Chem. Soc. London **105**, 1784. 1914. Diese Verbindungen werden schon bei 15° bis 20° unbeständig. [2]) H. ULICH, Trans. Faraday Soc. **23**, 392. 1927.

Charkow, Chemisches Laboratorium d. Institut für Volkswirtschaft.

Über die Löslichkeit von Jod in gasförmiger Kohlensäure.

Von

H. Braune und F. Strassmann.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 7. 29.)

Die Erhöhung der Sättigungskonzentration des Joddampfes bei Gegenwart von Kohlendioxyd von 1 bis etwa 50 Atm. Druck wird im Temperaturintervall von 32·6 bis 98·5 Grad C gemessen; die Ergebnisse werden diskutiert.

Für die Löslichkeit eines Stoffes in einem flüssigen Lösungsmittel sind im allgemeinen Wirkungen sowohl „physikalischer" als auch „chemischer" Art massgebend. Wenn im Einzelfall die chemischen Einflüsse zurücktreten, würden für die Bildung der Mischphasen die VAN DER WAALSschen Anziehungskräfte verantwortlich zu machen sein. In solchen Fällen ist zu erwarten, dass die Verhältnisse wesentlich einfacher werden, wenn man an Stelle der Löslichkeit in der Flüssigkeit diejenige in dem entsprechenden mehr oder weniger stark komprimierten Gas untersucht. Von diesem Gesichtspunkt aus haben wohl zuerst POLLITZER und STREBEL[1]) eine Anzahl von Messungen über die Erhöhung der Sättigungskonzentration von Wasserdampf und Kohlendioxyd bei Gegenwart indifferenter Gase ausgeführt. Qualitative Beobachtungen dieser Art lagen schon früher vor[2]).

Im folgenden wird über Messungen der Erhöhung der Sättigungskonzentration des Jods bei Gegenwart von Kohlendioxyd berichtet. Dabei war das Ziel, bei einem System eine möglichst vollständige Beobachtungsreihe bei systematisch variierten Drucken und Temperaturen aufzunehmen. Die erwähnte Kombination wurde gewählt, weil einmal hier kaum „chemische" Einflüsse zu berücksichtigen sein dürften (violette Farbe der Lösung von Jod in flüssigem Kohlendioxyd), und weil andererseits wegen des hohen Siedepunkts von Jod starke Molekularkräfte, also erhebliche Effekte, zu erwarten sind; ausserdem sind die Sättigungsdampfkonzentrationen in dem Temperaturgebiet von der kritischen Temperatur des Kohlendioxyds aufwärts bis etwa 100° C noch so gering, dass selbst bei grossen Erhöhungen der Sättigungskonzentration die Gasphase (in bezug auf Jod) noch als sehr

[1]) POLLITZER und STREBEL, Z. physikal. Chem. **110**, 768. 1924. [2]) Vgl. die Literaturzusammenstellung bei POLLITZER und STREBEL.

verdünnte Lösung zu behandeln ist. Bevor unsere Untersuchungen abgeschlossen waren, wurden ähnliche Messungen veröffentlicht über die Systeme NH_3—N_2[1]) und CS_2—CO_2, CS_2—N_2 und CS_2—H_2[2]), die allerdings nur bei einer Temperatur untersucht wurden. Auf die auch in theoretischer Hinsicht wichtige Arbeit von EUCKEN und BRESLER werden wir später noch zurückkommen.

Arbeitsweise und Versuchsergebnisse.

Zur Bestimmung der Sättigungskonzentration des Joddampfes wurde die Überführungsmethode verwendet. Es wurde zunächst eine Anzahl von Bestimmungen des Dampfdruckes von Jod in dem später verwendeten Temperaturbereich durch Überführung mit Wasserstoff von 1 Atm. ausgeführt. Wegen der sehr kleinen VAN DER WAALSschen Kräfte sind hierbei keine merklichen Abweichungen von den normalen Dampfdrucken zu erwarten.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Wasserstoff wurde elektrolytisch entwickelt und durch ein Kupfercoulometer das während des Versuchs überströmende Volumen bestimmt. Das durch H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknete Gas strömte durch ein im Thermostaten liegendes mehrfach gebogenes Rohr, das mit reinstem gepulvertem Jod gefüllt war. (Nach STAS gereinigtes und von Kahlbaum als reinstes Präparat geliefertes Jod gaben keine merkbaren Unterschiede.) Das aus dem Thermostaten herausragende Ende des Rohres trug einen Schliffkonus, auf den der Schliff eines U-Rohres aufgesetzt werden konnte. Bei Beginn des Versuchs wurde das U-Rohr angesetzt und durch Alkohol-Kohlensäure gekühlt. Die aus dem Thermostaten herausragenden Teile des Sättigungsrohres inklusive Schliff wurden durch übergeschobene elektrische Heizungen auf etwa 30° C über die Versuchstemperatur geheizt. Das im U-Rohr kondensierte Jod wurde nach Abschluss des Versuchs in 10%iger KJ-Lösung gelöst und mit $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$ titriert. Die Thermostatentemperatur wurde mit einem in $^1/_{10}$ Grad geteilten, von der Reichsanstalt geeichten Thermometer gemessen.

Die erhaltenen Resultate sind auszugsweise in Tabelle 1 wiedergegeben. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je drei Versuchen, die im Höchstfalle 0·3% voneinander abweichen. Eine

---

[1]) GILLESPIE und LURIE, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1146. 1927. [2]) EUCKEN und BRESLER, Z. physikal. Chem. **134**, 230. 1928.

Kontrolle über erreichte Sättigung war durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit im Verhältnis 1:2 gegeben.

Tabelle 1.

$t \pm 0{\cdot}02°$ C	p_{J_2} in mm *Hg*	$t \pm 0{\cdot}02°$ C	p_{J_2} in mm *Hg*
32·60	0·5599	65·00	5·833
45·00	1·466	70·00	8·093
50·00	2·184	75·00	11·10
55·00	3·003	80·00	14·96
60·00	4·191	85·00	20·81

Nach diesen Vorversuchen wurden Bestimmungen der Sättigungskonzentration bei Überführung mit CO_2 von Atmosphärendruck ausgeführt. Das Gas wurde einer Bombe entnommen. Prüfung durch Absorption mit Kalilauge ergab Abwesenheit von Fremdgasen. Die Bestimmung des Volumens der im Versuch übergegangenen CO_2-Menge erfolgte durch Wägung nach Absorption in zwei hintereinandergeschalteten Natronkalkröhren. Zur Kontrolle des Druckes, der im Sättigungsrohr während des Versuchs herrschte, wurde, da er nicht ohne weiteres dem Atmosphärendruck gleichgesetzt werden konnte, hinter das Ausfrierrohr zunächst mit Schliff ein kleines Manometer geschaltet, mit dem die Druckdifferenz gegen die Atmosphäre bestimmt werden konnte (ebenso bei den späteren Versuchen mit höherem Druck, vgl. Fig. 1). Die Natronkalkrohre wurden mit dickwandigem Gummischlauch Glas an Glas erst angesetzt, nachdem die ursprünglich im Ausfrierrohr vorhandene Luft vollständig durch CO_2 verdrängt war. Diese Zeitdifferenz wurde notiert und bei der Auswertung der Versuche berücksichtigt. Die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Zahlen sind jeweils Mittel aus fünf Versuchen, wobei die Einzelwerte einen durchschnittlichen Fehler von 0·2% aufweisen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases wurde auch hier mindestens im Verhältnis 1:2, meist stärker, variiert. (Die extremsten Werte waren 0·13 und 1·30 Liter pro Stunde.) Die Sättigungskonzentration des Jods wurde nach der Formel berechnet:

$$C = \frac{n}{v_{CO_2} + v_{J_2}},$$

worin C die Konzentration in Mol/Liter, n die Anzahl gefundener Grammole Jod, der Ausdruck im Nenner das Volumen des Gesamtgases in Litern darstellt. v_{J_2} spielt bei niedrigeren Temperaturen

praktisch gar keine, bei höheren nur eine bescheidene Rolle und konnte daher ohne merklichen Fehler nach den Gasgesetzen berechnet werden. v_{CO_2} wurde aus der Gewichtszunahme der Natronkalkrohre mit Hilfe der vereinfachten Zustandsgleichung

$$v = \frac{T}{273{\cdot}2 \cdot p} + 0{\cdot}001057 - \frac{2{\cdot}115 \cdot 273{\cdot}2}{T^2}$$ [1])

(p in Atmosphären) berechnet. Aus dem gefundenen Relativwert ergibt sich das gesuchte Volumen in Litern durch Multiplikation mit dem aus dem idealen Gasgesetz folgenden Wert.

Tabelle 2.

$t \pm 0{\cdot}02°$ C	$C_{(CO_2)} \cdot 10^5$ in Mol/Liter	$C_{(CO_2)} \cdot 10^5$ extrapol. in Mol/Liter	$C_{(H_2)} \cdot 10^5$	C_{BAXTER}
25·00	1·661	—	—	1·685
32·60	3·044	2·937	2·937	3·073
35·00	3·672	—	—	3·689
40·00	5·198	—	—	5·349
45·00	7·61	7·36	7·39	7·655
50·00	11·17	10·84	10·84	10·83
55·00	15·61	—	14·68	15·14
60·00	20·67	20·17	20·17	20·93
65·00	28·63	—	27·66	28·65
70·00	38·68	37·81	37·82	38·83
75·00	52·92	—	51·13	52·12
80·00	69·34	67·98	67·93	69·35
85·00	95·15	93·36	93·18	91·46
90·00	—	121·09	—	119·63
98·50	—	181·24	—	185·45

In der ersten Spalte der Tabelle ist die Temperatur aufgeführt, in der zweiten die Sättigungskonzentration des Jods bei Gegenwart von CO_2 von 1 Atmosphäre, in der dritten derjenige Wert der Sättigungskonzentration, der aus den später anzuführenden Versuchen bei variiertem CO_2-Druck durch Extrapolation auf den Druck Null folgt, in der vierten die von uns bei Gegenwart von H_2 von 1 Atm. beobachteten Werte, in der letzten schliesslich die nach einer Interpolationsformel von BAXTER[2]) berechneten. Die mit CO_2 von 1 Atm. gemessenen Zahlen liegen durchweg einige Prozent höher als die mit H_2 gefundenen Werte (Spalte 4). Letztere stimmen ausgezeichnet mit den aus Kohlensäureversuchen mit variierten Drucken auf den CO_2-Druck 0 extrapolierten

[1]) KUENEN, Die Eigenschaften der Gase, S. 269. [2]) BAXTER, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 1061. 1915.

Sättigungskonzentrationen (Spalte 3) überein. Die Werte von BAXTER, die mit Luft als überführendem Gas gewonnen sind, liegen ebenfalls merklich über den Werten der Spalte 3 und 4. Wenn das nicht in kleinen systematischen Abweichungen begründet ist, würde das darauf hindeuten, dass auch Luft von Atmosphärendruck bereits eine nicht ganz zu vernachlässigende lösende Wirkung ausübt.

Durch Versuche mit komprimiertem CO_2 wurde nun die Löslichkeit des Jods in Kohlensäure in dem Temperaturintervall von 32·6° bis 98·5° bei Drucken bis zu etwa 50 Atm. genauer untersucht.

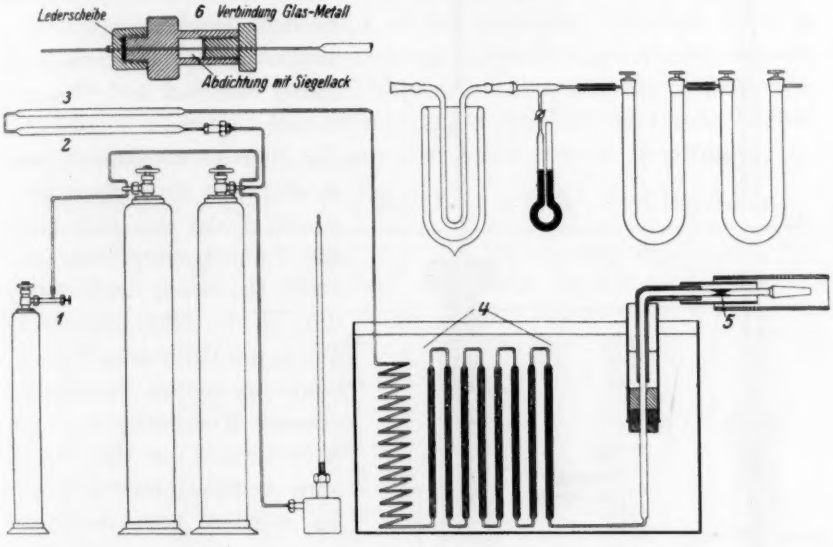


Fig. 1.

Für die Versuche bei höherem Druck blieb die Apparatur im Prinzip die gleiche. Sie ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Das Gas vom gewünschten Druck wurde zwei parallel geschalteten grossen Stahlflaschen entnommen, die mit einer kleinen Kohlensäureflasche in Verbindung standen. Durch Einregulieren des Reduzierventils (1) konnte leicht jeder gewünschte Druck während der Dauer eines Versuchs mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0·2% aufrecht erhalten werden. Das Gas durchströmte ein $CaCl_2$- und ein P_2O_5-Rohr (2 und 3) und trat dann in den im Thermostaten befindlichen Teil der Apparatur ein, bestehend aus einer Kapillarspirale zur Vorwärmung und dem Sättigungsraum (4). Wegen der bei Gas von höheren Drucken wesent-

lich schwieriger zu erreichenden Sättigung wurde statt des bisher verwendeten horizontalen Rohres ein Aggregat von vier bis acht senkrecht stehenden, durch Kapillaren miteinander verbundenen Rohren von 35 cm Länge verwendet. Das mit Jod beladene komprimierte Gas wurde bei (5) durch ein Reduzierventil auf Atmosphärendruck entspannt, das aus einer Glaskapillare bestand, die man durch vorsichtiges Zusammenfallenlassen in der Gebläseflamme auf passende geringe Durchlässigkeit gebracht hatte. Die Bestimmung von Jod und CO_2 geschah wie oben angegeben. Die Strecke zwischen Thermostat und Absorptionsrohr wurde wieder elektrisch über die Versuchstemperatur erhitzt. Der Druck des Kohlendioxyds im Sättigungsraum wurde mit Hilfe eines Wasserstoffmanometers bestimmt, dessen Konstruktion und Arbeitsweise aus der Fig. 2 ohne weiteres ersichtlich ist. Es wurden zwei derartige Instrumente verwendet, das eine mit einem Messbereich von 1 bis 12 Atm. (1), das andere von 10 bis 60 Atm. (2). Das Volumen der über das Jod geleiteten CO_2 wurde bei Drucken bis zu 10 Atm. aus der früher angegebenen Zustandsgleichung bestimmt, für Drucke über 10 Atm. wurde es aus einem in grossem Massstab gezeichneten p—v-Diagramm entnommen. Besonderer Wert wurde auch bei diesen Versuchen darauf gelegt, eine einwandfreie Kontrolle über die erreichte Sättigung zu haben. Dies wurde erzielt einmal durch Änderung der Anzahl der verwendeten Sättigungsrohre (siehe oben),

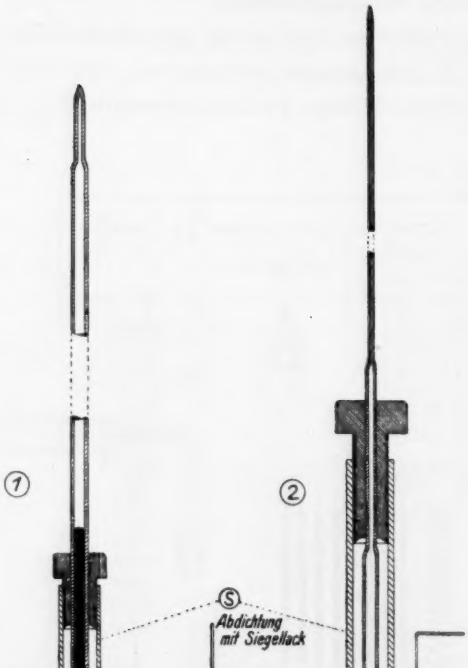


Fig. 2.

ferner durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit im Verhältnis von 1:5, was sich leicht durch Auswechseln der Reduzierventile erreichen liess. Es mag übrigens hier bemerkt werden, dass selbst die weitesten der verwendeten Ventile noch so eng waren, dass ein Druckabfall längs der Sättigungsrohre auf keine Weise störend in Betracht kam. Die bei einem Versuch durchgeleiteten CO_2-Mengen entsprachen im allgemeinen etwa 2 bis 5 Litern des komprimierten Gases. Zur Absorption der bei höheren Drucken recht erheblichen Mengen wurden zwei parallel geschaltete Systeme von je zwei hintereinanderliegenden Absorptionsrohren benutzt.

Die Versuchsresultate sind in den folgenden Tabellen 3 bis 10 zusammengestellt. Der Raumersparnis halber sind hier wieder mehrere Versuche, die bei nahe übereinstimmenden Drucken angestellt waren, zum Mittel vereinigt. Die Abweichungen der Einzelversuche blieben in allen Fällen unter 1%, waren aber meist wesentlich geringer.

Tabelle 3. $t = 32{\cdot}60°$. $T = 305{\cdot}8°$. $c_0 = 29{\cdot}37 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter.

Zahl der Versuche	p_{CO_2} in Atm.	C_{CO_2} in Mol/Liter	$C_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$C'_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$\frac{C_{J_2}}{C'_{J_2}}$
3	1·181	0·047	30·58	29·44	1·039
3	1·443	0·057	30·80	29·46	1·046
4	1·971	0·080	31·44	29·49	1·066
9	2·889	0·117	32·32	29·54	1·094
5	5·41	0·221	35·00	29·70	1·179
5	7·24	0·298	36·77	29·81	1·234
5	10·24	0·428	40·02	29·99	1·334
2	18·91	0·874	51·0	30·53	1·670
2	26·48	1·229	65·2	30·96	2·107
2	35·94	1·785	94·3	31·62	2·983
3	40·52	2·095	120·7	31·91	3·783

Tabelle 4. $t = 45{\cdot}00°$. $T = 318{\cdot}2°$. $c_0 = 73{\cdot}56 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter.

Zahl der Versuche	p_{CO_2} in Atm.	C_{CO_2} in Mol/Liter	$C_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$C'_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$\frac{C_{J_2}}{C'_{J_2}}$
5	2·204	0·086	78·6	74·2	1·059
4	2·979	0·116	80·7	74·3	1·086
6	5·39	0·211	85·7	74·7	1·148
4	5·96	0·234	87·0	74·8	1·164
4	7·21	0·284	89·4	75·0	1·193
2	7·69	0·305	90·6	75·0	1·207
6	10·31	0·412	96·3	75·4	1·277
3	19·61	0·824	120·5	76·8	1·569
2	26·56	1·167	148·4	77·9	1·906
2	36·28	1·682	205·8	79·4	2·593
2	40·73	1·942	242·5	80·1	3·028

Tabelle 5. $t = 50{\cdot}00°$. $T = 323{\cdot}2°$. $c_0 = 108{\cdot}44 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter.

Zahl der Versuche	p_{CO_2} in Atm.	C_{CO_2} in Mol/Liter	$C_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$C'_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$\frac{C_{J_2}}{C'_{J_2}}$
4	1·985	0·075	114·2	108·8	1·050
10	2·972	0·114	117·7	109·1	1·079
8	5·42	0·208	125·2	109·6	1·143
6	7·24	0·280	131·1	109·9	1·192
13	10·37	0·407	140·5	110·6	1·270
1	20·12	0·833	171·8	112·7	1·524
2	29·20	1·262	226·2	114·7	1·972
3	40·94	1·963	322·0	117·4	2·742

Tabelle 6. $t = 60{\cdot}00°$. $T = 333{\cdot}2°$. $c_0 = 201{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter.

Zahl der Versuche	p_{CO_2} in Atm.	C_{CO_2} in Mol/Liter	$C_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$C'_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$\frac{C_{J_2}}{C'_{J_2}}$
8	2·105	0·078	212·9	202·6	1·051
4	3·264	0·121	218·2	203·0	1·074
6	5·46	0·203	229·6	203·8	1·127
6	7·52	0·280	241·1	204·6	1·178
10	10·39	0·394	257·2	205·7	1·250
4	11·19	0·426	260·8	206·0	1·266
4	19·91	0·787	311·6	209·3	1·489
3	29·11	1·204	383·5	213·0	1·796
3	40·72	1·782	494·3	217·7	2·260
2	54·21	2·553	659·9	223·4	2·954

Tabelle 7. $t = 70{\cdot}00°$. $T = 343{\cdot}2°$. $c_0 = 378{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter.

Zahl der Versuche	p_{CO_2} in Atm.	C_{CO_2} in Mol/Liter	$C_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$C'_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$\frac{C_{J_2}}{C'_{J_2}}$
4	2·177	0·079	397·7	379·6	1·048
4	2·993	0·108	405·4	380·2	1·066
5	5·63	0·204	435·7	382·0	1·114
4	7·58	0·275	445·3	383·3	1·162
6	10·32	0·379	467·9	385·3	1·214
2	20·39	0·781	573·0	392·4	1·461
3	29·52	1·221	671·4	399·0	1·683
3	40·16	1·658	821·0	406·8	2·018

Tabelle 8. $t = 80{\cdot}00°$. $T = 353{\cdot}2°$. $c_0 = 679{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter.

Zahl der Versuche	p_{CO_2} in Atm.	C_{CO_2} in Mol/Liter	$C_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$C'_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$\frac{C_{J_2}}{C'_{J_2}}$
7	2·382	0·082	718·4	682·9	1·052
7	5·46	0·192	764·7	686·7	1·114
6	7·44	0·262	793·4	689·1	1·149
13	10·35	0·367	813·9	692·7	1·202
2	20·08	0·743	983·6	704·7	1·396
3	29·74	1·127	1153	717·1	1·608
1	40·44	1·594	1376	730·8	1·883
1	41·90	1·660	1413	732·7	1·929
1	44·05	1·759	1471	735·6	2·000

Tabelle 9. $t = 90{\cdot}00°$. $T = 363{\cdot}2°$. $c_0 = 1210{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter.

Zahl der Versuche	p_{CO_2} in Atm.	C_{CO_2} in Mol/Liter	$C_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$C'_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$\frac{C_{J_2}}{C'_{J_2}}$
2	2·105	0·070	1259	1215	1·036
3	2·987	0·100	1293	1217	1·063
6	5·55	0·188	1354	1222	1·108
3	7·17	0·243	1393	1226	1·137
8	10·20	0·352	1466	1232	1·190
5	10·85	0·373	1481	1234	1·200
1	20·08	0·713	1743	1253	1·391
2	29·99	1·101	2018	1275	1·583
2	41·62	1·579	2402	1301	1·846

Tabelle 10. $t = 98{\cdot}50°$. $T = 371{\cdot}7°$. $c_0 = 1812{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter.

Zahl der Versuche	p_{CO_2} in Atm.	C_{CO_2} in Mol/Liter	$C_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$C'_{J_2} \cdot 10^6$ in Mol/Liter	$\frac{C_{J_2}}{C'_{J_2}}$
2	3·205	0·104	1919	1822	1·049
3	6·11	0·203	2022	1831	1·104
2	10·20	0·341	2165	1844	1·174
2	11·03	0·370	2186	1846	1·184

In den Spalten der Tabellen ist der Reihe nach angegeben die Zahl der Versuche, aus denen gemittelt wurde, der Kohlensäuredruck in Atmosphären, die Konzentration der CO_2 in Mol/Liter, die Sättigungskonzentration des Jods in Mol/Liter. Dann folgt diejenige Sättigungskonzentration C', die herrschen würde, wenn keine lösende Wirkung der CO_2 in Frage käme. Diese infolge der reinen hydrostatischen Druckwirkung vergrösserte Konzentration C' berechnet sich nach der bekannten thermodynamischen Formel:

$$\log C' = \frac{v\,(P-p)}{R\,T \cdot 2{\cdot}303} + \log C_0.$$

In dieser Formel ist: P = Druck im Sättigungsraum, p = Dampfdruck des Jods bei Abwesenheit eines fremden Gases, v = Molvolumen des festen Jods und C_0 = Sättigungskonzentration beim Druck 0 (am Tabellenkopf aufgeführt). Die letzte Spalte schliesslich gibt das Verhältnis der Zahlen von Spalte 4 und 5. Erst dieses Verhältnis $\frac{C}{C'}$ ist ein Mass für die lösende Wirkung der CO_2 auf Jod.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Es seien zunächst einige theoretische Betrachtungen vorausgeschickt.

Gegeben seien zwei Räume (1 und 2), die durch eine für Jod durchlässige, für Kohlendioxyd undurchlässige Wand getrennt sind.

Wir bringen in das System eine gewisse Menge Joddampf, die sich natürlich in den Räumen 1 und 2 gleichmässig verteilt. Wenn wir nun in den Raum 1 CO_2 von bestimmtem Druck geben, in Raum 2 ein anderes Gas von gleichem Druck, von dem jedoch vorausgesetzt sei, dass es zum Unterschied von CO_2 keine merklichen molekularen Attraktionswirkungen auf das Jod ausübe, so wird jetzt im Gleichgewichtszustand in Raum 1 eine grössere Jodkonzentration (c) herrschen als in Raum 2 (c'). Der Quotient beider Konzentrationen $\frac{c}{c'} = K$ entspricht völlig einem HENRYschen Verteilungskoeffizienten, und es gilt die Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{U}{RT^2}, \tag{1}$$

wenn U die Wärme ist, die beim Auflösen von 1 Mol Joddampf in CO_2 entwickelt wird (bei konstantem Volumen). Diese Betrachtung behält ihre Gültigkeit natürlich auch für den Fall einer Verteilung des gesättigten Dampfes zwischen den beiden Räumen. Es sei im folgenden stets vorausgesetzt — was in unserem Falle nahezu richtig sein wird — dass eine Herabsetzung des Joddampfdruckes durch Lösung von CO_2 im festen Jod nicht in Frage kommt. Es bedeutet dann c die Sättigungskonzentration bei Gegenwart von CO_2, c' die Sättigungskonzentration bei Abwesenheit eines lösenden Gases, jedoch bei gleichem hydrostatischem Druck. Die Grösse der Wärmetönung U hängt natürlich von der Konzentration des Kohlendioxyds ab und lässt sich leicht auf die VAN DER WAALSsche Grösse a_{12} zurückführen (a_{12} bedeutet die VAN DER WAALSsche Grösse, die der gegenseitigen Molekularattraktion im Gasgemisch Rechnung trägt). Betrachten wir z. B. ein Gemisch von Jod und Kohlendioxyd, in dem auf 1 Mol CO_2 $\frac{1}{n}$ Mol Jod kommt. Wenn sich dieses Gemisch auf $v = \infty$ ausdehnt, so ist gegen die Kohäsionskräfte die innere Arbeit:

$$\int_{v}^{v_\infty} \frac{a_{12}}{v_1 \cdot v_2} \cdot dv$$

zu leisten, wenn v_1 und v_2 die Molekularvolumina von Kohlendioxyd bzw. Jod im Anfangszustand sind. v ist nach der Voraussetzung $= v_1 + \frac{1}{n} v_1$. Wenn es sich nun um eine sehr verdünnte Jodlösung handelt und demnach n eine sehr grosse Zahl ist, so ist praktisch $v_1 = v$. Das obige Integral lässt sich also auch schreiben:

$$\int_{v}^{v_\infty} \frac{a_{12}}{n \cdot v^2}\, dv = \frac{a_{12}}{n \cdot v}.$$

Bei dem betrachteten Vorgang ist $\frac{1}{n}$ Mol Jod der Wirkung der Kohäsionskräfte entzogen worden; für 1 Mol Jod würde die entsprechende Arbeit demnach $\frac{a_{12}}{v}$ sein.

Die Wärmetönung U, die bei konstantem a mit der inneren Arbeit identisch ist, ist also:

$$U = \frac{a_{12}}{v} = a_{12} \cdot c_{CO_2}.$$

Ist dagegen a_{12} eine Temperaturfunktion, dann ist die Arbeit A nicht gleich U, sondern es ist:

$$U = A - T\frac{dA}{dT}.$$

Setzen wir z. B. entsprechend einer bekannten Annahme bei Diskussion der Zustandsgleichung der Gase $a_{12} = \frac{a'_{12}}{T}$, so folgt:

$$U = \frac{2\, a'_{12} \cdot c_{CO_2}}{T}. \tag{2}$$

Gleichung (1) liefert bei der Integration für ein temperaturunabhängiges a_{12}:

$$\ln K = \frac{a_{12} \cdot c_{CO_2}}{RT} + F(c_{CO_2}). \tag{3}$$

Gleichung (2) dagegen ergibt:

$$\ln K = \frac{a'_{12} \cdot c_{CO_2}}{RT^2} + f(c_{CO_2}). \tag{4}$$

Da in beiden Fällen nur nach T integriert wurde, ist in Gleichung (3) und (4) die Integrationskonstante als Funktion der Kohlendioxydkonzentration anzusetzen. Über diese Funktion lässt sich zunächst nur soviel aussagen, dass ihr Wert für $C = O$ Null sein muss, da offenbar für diesen Fall $\ln K = O$ ist. Etwas weiter kommt man, wenn man die Frage ausschliesslich vom Standpunkt der VAN DER WAALSschen Gleichung aus betrachtet, wie es EUCKEN und BRESLER in der bereits erwähnten Arbeit getan haben.

Die VAN DER WAALSsche Betrachtungsweise liefert für den Partialdruck des Jods in einem Jod-Kohlendioxydgemisch die Beziehung:

$$\left(p_{J_2} + \frac{a_{12}}{v_{J_2} \cdot v_{CO_2}}\right)\left(v_{J_2} - \frac{v_{J_2}}{v_{CO_2}} b_{12}\right) = RT. \tag{5}$$

(v möge in Kubikzentimeter, entsprechend den Konzentrationen in Mol/ccm, p in Atmosphären gezählt werden. Über den in der Volumkorrektion auftretenden Faktor $\frac{v_{J_2}}{v_{CO_2}}$ vgl. EUCKEN und BRESLER, loc. cit.).

Durch Einführung von Konzentrationen an Stelle von Volumina und durch Auflösung nach c_{J_2} gelangt man unter der Voraussetzung mässiger Gesamtdrucke zu der Gleichung:

$$c_{J_2} = \frac{p_{J_2}}{RT\left(1 + c_{CO_2} \cdot b_{12} - \frac{a_{12} \cdot c_{CO_2}}{RT}\right)}, \tag{6}$$

woraus durch Division mit dem aus den idealen Gasgesetzen folgenden Wert $\frac{p}{RT} = c'_{J_2}$ folgt:

$$\frac{c_{J_2}}{c'_{J_2}} = \frac{1}{1 + c_{CO_2} \cdot b_{12} - \frac{a_{12} \cdot c_{CO_2}}{RT}}. \tag{7}$$

Dies ist die von EUCKEN und BRESLER gegebene Gleichung. Wenn im besonderen a_{12} temperaturabhängig ist entsprechend der Gleichung $a_{12} = \frac{a'_{12}}{T}$, so folgt:

$$\frac{c_{J_2}}{c'_{J_2}} = \frac{1}{1 + c_{CO_2} \cdot b_{12} - \frac{a'_{12} \cdot c_{CO_2}}{RT^2}}. \tag{8}$$

Gleichungen (7) und (8) sind für den Grenzfall kleiner Konzentrationen identisch mit (3) und (4), da sie sich für diesen Fall, auf den die Gültigkeit von (3) und (4) beschränkt war, schreiben lassen:

$$\frac{c_{J_2}}{c'_{J_2}} = 1 + \frac{a_{12} \cdot c_{CO_2}}{RT} - b_{12} \cdot c_{CO_2}$$

und

$$\frac{c_{J_2}}{c'_{J_2}} = 1 + \frac{a'_{12} \cdot c_{CO_2}}{RT^2} - b_{12} \cdot c_{CO_2}.$$

Die unbestimmt bleibenden Konstanten in (3) und (4) würden dem Gliede $-b_{12} c_{CO_2}$ der EUCKENschen Betrachtungsweise entsprechen. Mit Hilfe von Gleichung (8):

$$K = 1 + B \cdot c_{CO_2} \qquad \left(B = \frac{a'_{12}}{RT^2} - b_{12}\right)$$

lässt sich, wenn B aus Messungen bekannt und b_{12} gegeben ist, der Wert von a_{12} und seine Temperaturabhängigkeit ermitteln.

Einen Überblick über die Versuchsresultate gibt Fig. 3, in der k als Funktion von $C = 1000\,c$ aufgetragen ist. Das Gebiet bis $C = 0{\cdot}4$ (etwa 10 Atm.) ist in Fig. 4 besonders dargestellt (über die Bedeutung der in Fig. 4 ausgezogenen Geraden vgl. weiter unten).

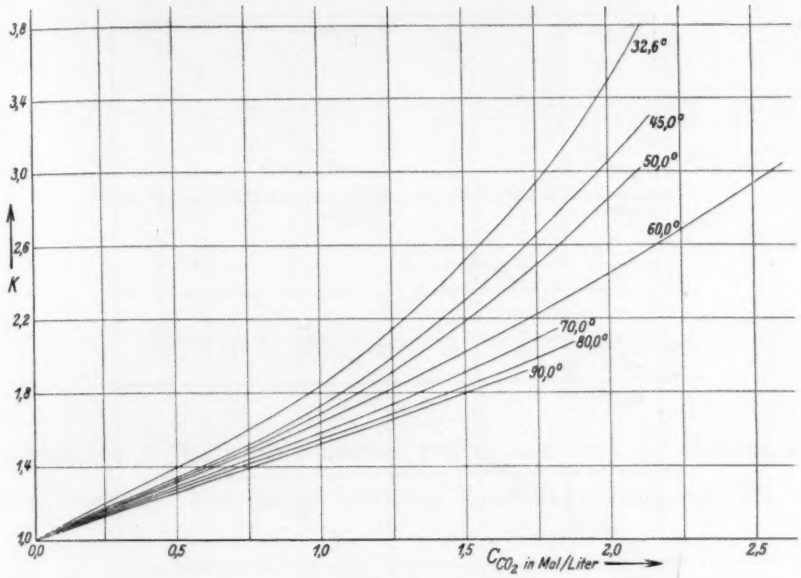


Fig. 3.

Für die Diskussion der Gleichung

$$K = 1 + \frac{a_{12} \cdot c_{CO_2}}{RT} - b_{12} \cdot c_{CO_2}$$

werde im folgenden die Volumkorrektion b_{12} als temperaturunabhängig angenommen, wie dies auch Eucken und Bresler tun. Wegen des im vorliegenden Falle besonders starken Überwiegens des Anziehungsgliedes gegenüber dem Volumgliede wird die Tatsache, dass diese Voraussetzung sicher nicht streng zutrifft, ohne wesentlichen Einfluss auf das Folgende bleiben.

Der Zahlenwert von b_{12} lässt sich mit genügender Annäherung nach der Gleichung:

$$b_{12} = \frac{1}{8}\left(\sqrt[3]{b_{CO_2}} + \sqrt[3]{b_{J_2}}\right)^3$$

zu $45{\cdot}7\ \mathrm{cm}^3$ schätzen.

Die Werte für B für die verschiedenen Temperaturen wurden aus den bis $C = 0{\cdot}4$ geradlinig verlaufenden $k - C_{CO_2}$-Kurven (Fig. 4)

mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Durch Addition von b_{12} ergibt sich dann:

$$A = \frac{a_{12}}{RT} \text{ bzw.} = \frac{a'_{12}}{RT^2} .$$

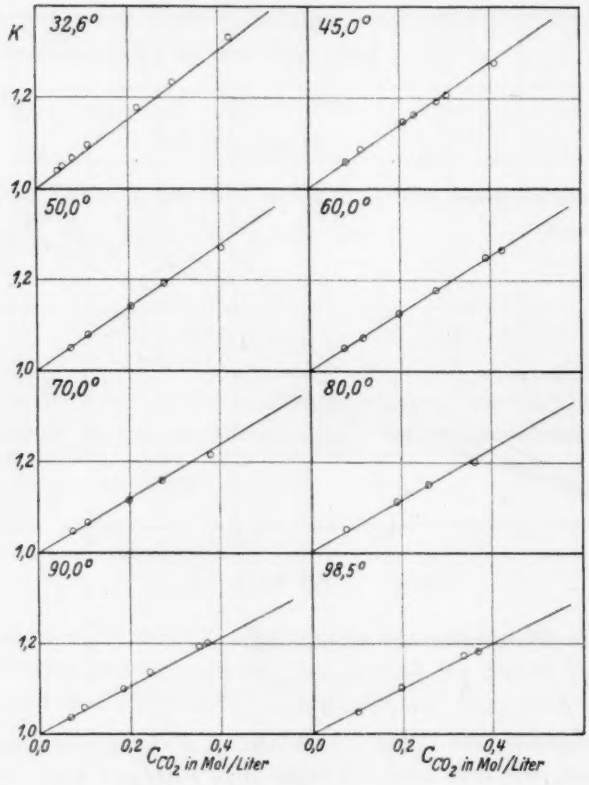


Fig. 4.

Tabelle 11.

$t°$	B	A
32·6	788	834
45·0	684	730
50·0	666	711
60·0	630	676
70·0	574	620
80·0	564	610
90·0	549	594
98·5	504	549

Zur Entscheidung der Frage, ob unsere Versuchsergebnisse sich besser durch eine temperaturunabhängige oder eine der Temperatur umgekehrt proportionale Anziehungskonstante darstellen lassen,

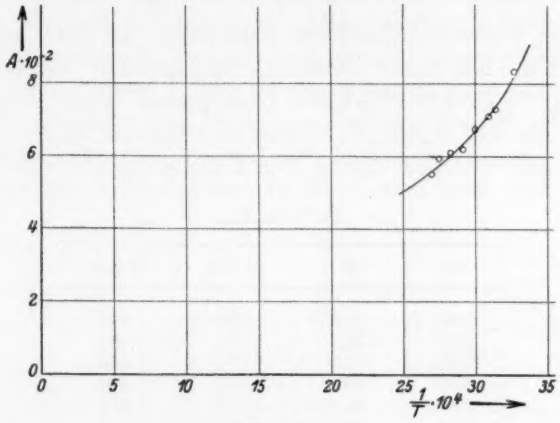


Fig. 5.

wurden die A-Werte als Funktion von $\frac{1}{T}$ bzw. von $\frac{1}{T^2}$ aufgetragen (Fig. 5 und 6). Nur bei der letzteren Darstellungsweise (vgl. Fig. 6)

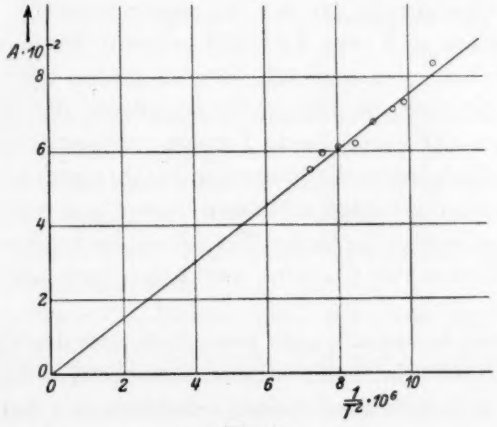


Fig. 6.

ergibt sich eine durch den Nullpunkt gehende Gerade, woraus also folgt $a = \frac{a'}{T}$. Es muss betont werden, dass, wie ersichtlich, dieses Ergebnis an die Voraussetzung eines konstanten b_{12} geknüpft ist. Da

das b_{12}-Glied gegenüber dem a-Glied nur eine recht kleine Grösse darstellt, ist das vielleicht ohne zu grosse Fehler für das Resultat zulässig[1]).

Die ausgezogene Gerade $A = 7{\cdot}55 \cdot 10^7 \cdot \frac{1}{T^2}$ (Fig. 6) ist nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. In der folgenden Tabelle 12 sind die aus dieser Geraden entnommenen Werte von A aufgeführt und die daraus rückwärts berechneten Werte von B den beobachteten gegenübergestellt. Diese berechneten Werte von B sind die Richtungskonstanten der in Fig. 4 ausgezogenen Geraden.

Tabelle 12.

$t°$	A	B ber.	B gef.
32·6	815	769	788
45·0	746	700	684
50·0	723	677	666
60·0	680	635	630
70·0	641	596	574
80·0	605	560	564
90·0	573	527	549
98·5	547	501	504

Der Diskussion für das Gebiet grösserer CO_2-Konzentrationen seien wegen des lediglich annähernden Charakters der Gleichungen (7) und (8) lieber Gleichungen (3) und (4) zugrunde gelegt. Nach ihnen würde die $\log k - C_{CO_2}$-Kurve auch für grössere Werte von C_{CO_2} eine gerade Linie bleiben, vorausgesetzt, dass im ganzen Gebiet erstens a_{12} konstant und zweitens die Integrationskonstante der Konzentration der CO_2 proportional wäre. Beide Voraussetzungen treffen sicherlich nicht zu, namentlich lassen die bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiet der Zustandsgleichung darauf schliessen, dass a mit wachsender CO_2-Konzentration abnimmt[2]). In der Tat zeigen die $\log k - C_{CO_2}$-Kurven bei grösseren Werten von C_{CO_2} eine merkliche, nach unten gerichtete Krümmung.

Diese Kurven lassen sich noch wesentlich über das von uns untersuchte Konzentrationsintervall hinaus verlängern unter Benutzung einer Anzahl von Bestimmungen der Löslichkeit von Jod in flüssigem Kohlendioxyd bei einer Reihe von Temperaturen bis nahe an die kritische Temperatur des Kohlendioxyds hin unter dessen Sättigungsdruck. Die Zahlen sind einer vor Abschluss unserer Messungen er-

[1]) Vgl. hierzu jedoch K. Wohl, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 77. 1929. [2]) Siehe K. Wohl, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 77. 1929.

schienenen Arbeit von E. QUINN[1]) entnommen. In Fig. 7 ist für die kritische Temperatur der durch eine Extrapolation (über ein kurzes Temperaturintervall, 25° bis 31·1°) aus den QUINNschen Löslichkeitsversuchen folgende k-Wert eingetragen; für dieselbe Temperatur ist auch der Verlauf der $\log k - C_{CO_2}$-Kurve (durch eine kleine Extrapolation aus unseren Versuchen ermittelt) eingezeichnet. Wie man sieht, lässt sich diese Kurve zwanglos bis zu dem QUINNschen Wert verlängern. So lässt sich für diesen Fall also die Löslichkeit verfolgen von der Mischung entsprechend dem Partialdruckgesetz bis zur Lösung in der flüssigen Kohlensäure. In Fig. 7 sind noch eine Reihe anderer

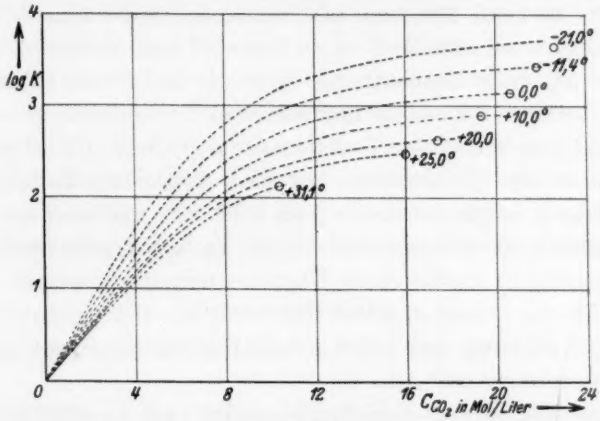


Fig. 7.

Isothermen dem ungefähren Verlauf nach angedeutet, wobei der Anfangsverlauf bei kleinen CO_2-Konzentrationen unter der Voraussetzung gezeichnet ist, dass auch noch für diese Temperaturen die Attraktionskonstante sich umgekehrt proportional der Temperatur ansetzen lässt.

Zum Schluss seien einige zahlenmässige Auswertungen der Versuchsdaten wiedergegeben.

Für kleinere CO_2-Drucke gilt, wie oben angeführt, $k = 1 + Bc$, wo $B = \frac{a_{12}}{RT^2} - b_{12}$ ist und c_{CO_2} in Mol/cm³ gerechnet wird.

Aus den Versuchsdaten ergibt sich für B der Ausdruck:

$$B = 7{\cdot}55 \cdot 10^7 \cdot \frac{1}{T^2} - 45{\cdot}7$$

(vgl. S. 237 und 240). Daraus folgt

$$a'_{12} = 6{\cdot}19 \cdot 10^9.$$

[1]) E. QUINN, Journ. Am. chem. Soc. **50**, 672, 1928.

Beim kritischen Punkt des Kohlendioxyds ist also:

$$a_{kr} = \frac{a'}{T} = 2{\cdot}03 \cdot 10^7.$$

Ein Vergleich der gefundenen Attraktionskonstante a_{12} mit den Einzelwerten nach dem bekannten Ansatz $a_{12} = \sqrt{a_1 \cdot a_2}$, der sich bei den Versuchen von EUCKEN und BRESLER als recht gut erfüllt erwies, ist erschwert, da von den kritischen Daten des Jods nur die kritische Temperatur ($T_k = 826$) bekannt ist. Um $a_{J_2} = \frac{27 \cdot R^2 \cdot T_k^2}{64 \cdot p_k}$ für Jod berechnen zu können, wurde p_k mit Hilfe der bekannten Näherungsbeziehungen zu rund 100 Atm. geschätzt. So findet man bei der kritischen Temperatur des Jods $a_{J_2} = 1{\cdot}94 \cdot 10^7$ und daraus für 31·1° C unter der bei einer Umrechnung über ein so grosses Temperaturintervall allerdings besonders anfechtbaren Voraussetzung einer Proportionalität von a mit der Temperatur: $a_{J_2} = 5{\cdot}26 \cdot 10^7$. Die Attraktionskonstante der Kohlensäure bei ihrer kritischen Temperatur ist $3{\cdot}6 \cdot 10^6$. Damit berechnet sich a_{12} zu $1{\cdot}37 \cdot 10^7$, während aus unseren Versuchsdaten $2{\cdot}03 \cdot 10^7$ gefunden wurde. In Anbetracht der Unsicherheit der Rechnung dürfte diese Übereinstimmung genügen.

Mit Hilfe der Grösse a_{12} lässt sich ferner die Wärmetönung finden, die mit der Auflösung von 1 Mol Jod in Kohlendioxyd von gegebener Konzentration verknüpft ist.

Aus der gefundenen Zahl für a' ergibt sich $U = 987$ cal für die Auflösung in Kohlendioxyd von der Konzentration 1 Mol/Liter bei der kritischen Temperatur (304° abs.) des Kohlendioxyds. Für andere Temperaturen würde $U = 980 \cdot \frac{304}{T}$ sein.

Wenn die Lösungswärme auch noch bei grösseren Konzentrationen des Kohlendioxyds diesen proportional wachsen würde, so würde sich als Lösungswärme des Joddampfes in flüssigem Kohlendioxyd (etwa 10 Mol/Liter) bei 304° abs. eine Lösungswärme von etwa 10000 cal ergeben. Die Lösungswärme in dem flüssigen Kohlendioxyd würde sich aus den Ergebnissen der Versuche mit schwach komprimiertem Gas berechnen lassen, wenn die Gleichung (8) mit konstanten Koeffizienten a und b bis zu hohen Konzentrationen Gültigkeit behielte. Unter dieser Voraussetzung würde sich z. B. für $T = -261{\cdot}8°$ ($C_{CO_2} = 21{\cdot}9$ Mol/Liter) eine Lösungswärme von 25600 cal berechnen. Eine solche Rechnung ist aber natürlich unzulässig, weil, wie bereits erwähnt, offenbar a_{12} bei grösseren Konzentrationen des Kohlendioxyds

stark abnimmt. Angenommen, dass der Koeffizient in dem von T unabhängigen Glied in Gleichung (8) konstant gesetzt werden darf (was insofern vielleicht einigermassen erlaubt ist, als dieses Glied zahlenmässig geringen Einfluss hat), würde es zur Berechnung von U erforderlich sein, obigen Wert mit einem Faktor zu multiplizieren. Dieser Faktor ist das Verhältnis, in dem der um das b-Glied korrigierte log k (nach den Versuchen von E. QUINN, Fig. 7) steht zu dem Wert, der sich bei konstantem a aus der für kleine Konzentrationen gültigen Gleichung berechnen würde. Man findet so $U = 25600 \cdot 0{\cdot}33 = 8400$ cal als Lösungswärme des gasförmigen Jods in flüssigem Kohlendioxyd bei $-11{\cdot}4°$ C. Aus der Temperaturabhängigkeit der von QUINN bestimmten Löslichkeit des festen Jods in flüssigem Kohlendioxyd berechnet sich für dieses Temperaturgebiet eine Lösungswärme des festen Jods von etwa 6400 cal. Unter Benutzung der bekannten Verdampfungswärme folgt so als Lösungswärme des gasförmigen Jods $U =$ 8000 cal. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der beiden Zahlen ist vielleicht nur zufällig, immerhin lässt sich wohl sagen, dass die obenerwähnte Rechnung mindestens die Grössenordnung richtig liefert.

Zusammenfassung.

1. Die Dampfdrucke des Jods wurden von $32{\cdot}6°$ bis $98{\cdot}5°$ C bestimmt.

2. Die Erhöhung der Sättigungskonzentration des Joddampfes bei Gegenwart von CO_2 von 1 bis etwa 50 Atm. Druck wurde im gleichen Temperaturintervall gemessen.

3. Die Versuchsergebnisse lassen sich darstellen unter der Annahme, dass der Attraktionskoeffizient a_{12} für J_2—CO_2 der Temperatur umgekehrt proportional ist.

4. Die Wärmetönung der Auflösung des Jods in CO_2 von der Konzentration 1 Mol/Liter ergibt sich zu etwa 1000 cal pro Mol J_2.

5. Unter Berücksichtigung einiger Messungen von E. QUINN über die Löslichkeit von Jod in flüssigem Kohlendioxyd lässt sich für die kritische Temperatur des CO_2 die Löslichkeit des Jods über das ganze Gebiet von der Mischung entsprechend dem Partialdruckgesetz bis zur Löslichkeit in der Flüssigkeit festlegen.

Hannover, Institut für physikalische Chemie.
Juli 1929.

Über die Wasserstoffreduktionsgleichgewichte von Metallchloriden, -bromiden und -jodiden bei höheren Temperaturen und die chemischen Konstanten von Chlor, Brom und Jod.

Von

Karl Jellinek und August Rudat.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 7. 29.)

Die Wasserstoffreduktionsgleichgewichte verschiedener Metallhalogenide werden bei etwa 1000° C bestimmt. Die Integrationskonstanten der Dissoziationsgleichgewichte der Bleihalogenide sind nicht gleich den Integrationskonstanten der Dampfspannungsgleichungen der kondensierten Halogene.

Die Frage, ob die aus den Dampfspannungsgleichungen reiner Stoffe bei tiefen Temperaturen ermittelten Integrationskonstanten identisch sind mit denen, die für dieselben Stoffe aus heterogenen Gasgleichgewichten ermittelt werden, ist von erheblichem theoretischen Interesse. Es kann durch die Beantwortung dieser Frage entschieden werden, ob das NERNSTsche Wärmetheorem exakt oder nur angenähert gültig ist[1]).

Zur näheren Klärung dieser Fragen wurden verschiedene Wasserstoffreduktionsgleichgewichte, die bereits bei tieferen Temperaturen untersucht waren[2]), jetzt noch bis zu höheren Temperaturen verfolgt. Da bei diesen höheren Temperaturen die Bodenkörper schon merklich flüchtig sind, so musste noch die thermodynamische Behandlung solcher heterogener Gleichgewichte etwas geklärt werden[3]), und auch die Dampfspannungen einiger Bodenkörper experimentell bestimmt werden[4]).

Die zur Bestimmung der Wasserstoffreduktionsgleichgewichte verwendete Apparatur war im Prinzip die gleiche wie bei den früheren Untersuchungen[2]). Nur waren die verwendeten elektrischen Öfen zwecks möglichst guter Temperaturkonstanz jetzt länger; sie hatten

[1]) Vgl. hierzu A. EUCKEN und F. FRIED, Z. Physik **29**, 36—70. 1924. K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 311, 314 und 320ff. F. Enke, Stuttgart 1929. [2]) Siehe K. JELLINEK und R. ULOTH, Z. physikal. Chem. **119**, 161 bis 200. 1926. Z. anorgan. Chem. **151**, 157 bis 184. 1926. K. JELLINEK, Z. anorgan. Chem. **152**, 16 bis 24. 1926. [3]) Siehe die vorausgehende Arbeit von K. JELLINEK, Z. physikal. Chem. 1929. [4]) K. JELLINEK und A. RUDAT, Z. physikal. Chem. 1929.

Heizröhren aus Pythagorasmasse von 60 cm Länge und 3·5 cm lichter Weite, die mit Nickelchromdraht umwickelt und in gebrannter Magnesia eingebettet waren. Der verwendete Wasserstoff war durch $KMnO_4$ gereinigt, wurde über glühendes Platinasbest geleitet und mit $CaCl_2$ bzw. P_2O_5 getrocknet. Die verwendeten Salze befanden sich in Porzellanschiffchen. Die Temperaturmessung und die Analyse des abziehenden Gasgemenges wurde wie früher durchgeführt. Durch Versuche mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten wurde stets auf die Strömungsgeschwindigkeit Null extrapoliert. Die Kurven mit den Volumprozenten Halogenwasserstoff in dem Gemisch von Wasserstoff und Halogenwasserstoff in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit waren stets schwach geneigte gerade Linien[1]).

Reduktionsgleichgewichte der Metallchloride: $MeCl_2 + H_2 \rightleftarrows Me + 2\,HCl$.

a) Experimentelles.

Bleichlorid $PbCl_2$.

Das verwendete $PbCl_2$ war wie früher hergestellt worden und zweimal umkristallisiert. Die experimentellen Daten zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1 ($PbCl_2$).

t° C	P mm Hg	cm³ H_2 norm.	cm³ HCl norm.	cm³/Min.	Volumproz. HCl
800	767	184·5	160	11·02	46·66
800	767	184·5	170	6·72	47·92
800	767	92·7	88·8	3·6	48·9
800	—	—	—	0·0	**49·9**
860	767	93·1	170·7	10·2	64·7
860	767	93·1	174·3	6·0	65·2
860	767	93·5	178·4	2·8	65·6
860	—	—	—	0	**66·0**

[1]) Trotz der merklichen Flüchtigkeit der Metallhalogenide bei den oben verwendeten Versuchstemperaturen lässt sich die Strömungsmethode zur Untersuchung der Gleichgewichte gut verwenden. Bei allen obigen Gleichgewichten nimmt mit sinkender Temperatur das Verhältnis der Halogenwasserstoffmenge zur Wasserstoffmenge ab. Würde nun H_2 mit dem in der Abkühlungszone befindlichen Metallhalogenid reagieren, so müsste bei tieferen Temperaturen ein grösseres Verhältnis Halogenwasserstoff zu Wasserstoff auftreten, als bei höheren, was nach der Gleichgewichtslage unmöglich ist. Andererseits kann das bei höherer Temperatur erreichte Verhältnis Halogenwasserstoff zu Wasserstoff in der Abkühlungszone nicht abnehmen, da das Metall zur Reaktion mit dem Halogenwasserstoff fehlt.

In Tabelle 1 sind die Celsiustemperaturen t, der Gesamtdruck P in Millimeter Hg, die gefundenen Kubikzentimeter H_2 und HCl im abziehenden Gasgemisch unter Normalbedingungen verzeichnet, ferner die Strömungsgeschwindigkeit, d. h. der Quotient aus Kubikzentimeter $H_2 + {}^1/_2$ cm^3 HCl und der Versuchsdauer in Minuten und endlich die Volumprozente HCl, d. h.

$$\frac{\text{cm}^3\, HCl \cdot 100}{\text{cm}^3\, H_2 + \text{cm}^3\, HCl}.$$

Tabelle 2 ($PbCl_2$).

T	Volumprozent HCl	P mm Hg	p_{PbCl_2} mm Hg	$P - p_{PbCl_2}$ mm Hg	p_{HCl} mm Hg	p_{H_2} mm Hg	$\log\left(\frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}}\right)$ Atm.	$\log\left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{p^2_{HCl}}\right)$	$\log p_{Cl_2}$ Atm.	Bodenkörper	Beobachter
833	7·41	760	3	757	56	701	0·771 — 3	— 12·275	— 14·504	Pb fl.	J. u. U.
923	16·7	760	16	744	124	620	0·515 — 2	— 11·131	— 12·616	Pb fl.	J. u. U.
1033	36·3	760	90	670	243	427	0·259 — 1	— 10·002	— 10·743	$Pb\,Cl_2$ fl.	J. u. R.
1073	49·9	767	142	625	312	313	0·612 — 1	— 9·648	— 10·036	$Pb\,Cl_2$ fl.	J. u. R.
1133	66·0	767	288	479	316	163	0·907 — 1	— 9·164	— 9·257	$Pb\,Cl_2$ fl.	J. u. R.

In Tabelle 2 sind dann die Chlortensionen von $PbCl_2$ berechnet und mit den von Jellinek und Uloth gefundenen zusammengestellt. Die Grössen p_{PbCl_2}, d. h. die Dampfdrucke von $PbCl_2$ sind den Daten von H. v. Wartenberg und O. Bosse[1]) entnommen, bzw. aus den von ihnen gegebenen Gleichungen berechnet. Die Grösse $P - p_{PbCl_2}$ mit den $\frac{\text{Volumproz. } HCl}{100}$ multipliziert, ergibt den Partialdruck der HCl in der Gasphase[2]), die Grösse $P - p_{PbCl_2} - p_{HCl}$ ergibt dann den Partialdruck des H_2. Es ist dann weiter der Ausdruck $\log\left(\frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}}\right)$ in Atmosphären gebildet und die Grösse $\log\left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{p^2_{HCl}}\right)$ des Massenwirkungsgesetzes nach der von W. Nernst[3]) gegebenen Gleichung

$$\log\left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}}{p^2_{HCl}}\right) = -\frac{9554}{T} + 0{\cdot}553 \log T - 2{\cdot}42$$

berechnet. Endlich ergibt die Addition der beiden Logarithmen den Logarithmus der Chlortension über $PbCl_2$, Pb.

[1]) H. v. Wartenberg und O. Bosse, Z. Elektrochem. **28**, 384. 1922. [2]) Der Dampfdruck des Pb ist noch zu vernachlässigen, da er bei 1000° C erst etwa 2 mm ist. [3]) W. Nernst, Z. Elektrochem. **15**, 687. 1909.

In Fig. 1 sind die Logarithmen der Chlortensionen aus Reduktionsgleichgewichten in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ eingetragen (Kreuze). Man erhält eine gerade Linie. In Fig. 1 sind ferner noch die aus den Schmelzketten [R. Lorenz und O. H. Weber[1])] berechneten Werte verzeichnet (Punkte). Sie liegen beträchtlich unterhalb der aus den Reduktionsgleichgewichten folgenden.

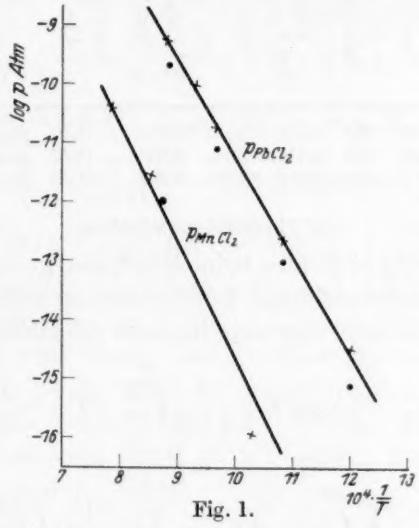


Fig. 1.

Manganochlorid $MnCl_2$.

Das $MnCl_2$ war wie früher geschildert hergestellt. Die experimentellen Daten zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3 ($MnCl_2$).

$t°$ C	P mm Hg	cm³ H_2 norm.	cm³ HCl norm.	cm³/Min.	Volumproz. HCl
900	973	232·8	8·76	9·5	3·63
900	973	232·8	9·30	6·41	3·84
900	973	186·2	8·07	3·17	4·15
900	—	—	—	0	4·4
1000	973	232·8	13·0	10·4	5·29
1000	973	186·2	12·55	6·0	6·32
1000	973	186·2	14·3	2·4	7·13
1000	—	—	—	0	7·7

[1]) R. Lorenz und O. H. Weber, Z. anorgan. Chem. **21**, 305. 1899.

In Tabelle 4 sind wieder die Chlortensionen berechnet[1]) und der von JELLINEK und ULOTH bestimmte Wert mit eingetragen[2]). In Fig. 1 sind die Logarithmen der drei Chlortensionen eingezeichnet. Es ergibt sich wieder eine gerade Linie.

Tabelle 4 ($MnCl_2$).

T	Volumprozent HCl	P mm Hg	p_{HCl} mm Hg	p mm Hg	$\log\left(\frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}}\right)$ Atm.	$\log\left(\frac{p_{H_2}\cdot p_{Cl_2}}{p^2_{HCl}}\right)$ Atm.	$\log p_{Cl_2}$ Atm.	Bodenkörper	Beobachter
973	0·21	760	1·6	758	0·635—6	— 10·586	— 15·95	*Mn* f., $MnCl_2$ fl.	J. u. U.
1173	4·4	773	34·2	739	0·314—3	— 8·868	— 11·55	*Mn* f., $MnCl_2$ fl.	J. u. R.
1273	7·7	773	59·3	714	0·815—3	— 8·209	— 10·39	*Mn* f., $MnCl_2$ fl.	J. u. R.

b) Thermodynamisches.

Nur beim $PbCl_2$, nicht aber beim $MnCl_2$ sind genügende thermische Daten zur thermodynamischen Durchrechnung vorhanden.

Die der Rechnung zugrunde liegende Gleichung lautet[3]):

$$\log p_{Cl_2} = -\frac{U_0}{4{\cdot}571\,T} + 3{\cdot}5\log T + \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{E}{T^2}\cdot dT + \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^{600}\frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{Pb\,f.}\cdot dT$$

(1) (2) (3) (4)

$$+\frac{1}{4{\cdot}571}\int_{600}^T\frac{dT}{T^2}\left[\int_0^{600} C_{Pb\,f.}\cdot dT + \varrho_{Pb}\right] + \frac{1}{4{\cdot}571}\int_{600}^T\frac{dT}{T^2}\int_{600}^T C_{Pb\,fl.}\cdot dT$$

(5) (6) (7)

$$-\frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^{774}\frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{PbCl_2\,f.}\cdot dT - \frac{1}{4{\cdot}571}\int_{774}^T\frac{dT}{T^2}\left[\int_0^{774} C_{PbCl_2\,f.}\cdot dT + \varrho_{PbCl_2}\right]$$

(8) (9) (10)

$$-\frac{1}{4{\cdot}571}\int_{774}^T\frac{dT}{T^2}\int_{774}^T C_{PbCl_2\,fl.}\cdot dT + J_{Cl_2}.$$

(11)

[1]) Ein Dampfdruck des $MnCl_2$ ist oben nicht berücksichtigt. Bei $T = 1273°$ ist $MnCl_2$ schon merklich flüchtig. Doch sind die Dampfspannungen des $MnCl_2$ nicht bekannt und auch von uns nicht gemessen. [2]) In Fig. 1 ist der Punkt an der $MnCl_2$-Kurve zu löschen. [3]) Z. physikal. Chem. **119**, 196. 1926. Der besseren Übersicht halber sind die rechten Glieder des obigen Ausdrucks fortlaufend numeriert (kleine eingeklammerte arabische Zahlen).

Für $T=1073$ wird Glied (1) mit $U_0=86080$ cal gleich $-17{\cdot}55$; Glied (2): $+10{\cdot}60$; Glied (3): $\frac{2{\cdot}2\cdot 3{\cdot}38}{6\cdot 4{\cdot}571}=+0{\cdot}27$, wobei der Ausdruck $\int_0^T \frac{E}{T^2}\cdot dT$ mit einem Wert von $\frac{\beta\nu}{T}=\frac{902}{1073}$ der Tabelle 4a in NERNSTS Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 204, entnommen ist; Glied (4) ist eine Konstante: $+3{\cdot}09$; Glied (5): $-\frac{3672}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{1073}-\frac{1}{600}\right)=+0{\cdot}59$; Glied (6): $-\frac{1100}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{1073}-\frac{1}{600}\right)=+0{\cdot}18$; Glied (7): $\frac{7{\cdot}04}{1{\cdot}985}\log\frac{1073}{600}+\frac{7{\cdot}04}{7{\cdot}571}\left(\frac{600}{1073}-1\right)=+0{\cdot}21$; Glied (8) ist eine Konstante: $-7{\cdot}68$; Glied (9): $\frac{13650}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{1073}-\frac{1}{774}\right)=-1{\cdot}07$; Glied (10): $\frac{5500}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{1073}-\frac{1}{774}\right)=-0{\cdot}43$; Glied (11): $-\frac{33{\cdot}7}{1{\cdot}985}\log\frac{1073}{774}-\frac{33{\cdot}7}{4{\cdot}571}\left(\frac{774}{1073}-1\right)=-0{\cdot}35$. Es wird somit: $\log p_{Cl_2}=-12{\cdot}14+J_{Cl_2}$ und mit $\log p_{Cl_2}=10{\cdot}04$ daher $J_{Cl_2}=+2{\cdot}10$.

Für $T=1133$ wird völlig analog: Glied (1): $-16{\cdot}63$; Glied (2) $+10{\cdot}69$; Glied (3): $+0{\cdot}29$; Glied (4): $+3{\cdot}09$; Glied (5): $+0{\cdot}63$; Glied (6) $+0{\cdot}19$; Glied (7): $+0{\cdot}25$; Glied (8): $-7{\cdot}68$; Glied (9): $-1{\cdot}22$; Glied (10): $-0{\cdot}49$ und Glied (11): $-0{\cdot}47$. Somit wird $\log p_{Cl_2}=-11{\cdot}35+J_{Cl_2}$ und $J_{Cl_2}=2{\cdot}09$.

Tabelle 5 ($PbCl_2$).

T	J_{Cl_2}
833	2·11
923	2·02
1033	1·98
1073	2·10
1133	2·09
Mittel:	2·06

In Tabelle 5 sind nun die Integrationskonstanten aus den Reduktionsversuchen zusammengestellt[1]). Als Mittelwert ergibt sich $+2{\cdot}06$. Aus wässerigen Ketten mit $AgCl$, $HgCl_2$ und $PbCl_2$ hatte sich früher ein Wert $+1{\cdot}96$ ergeben. Aus Dampfspannungsmessungen

[1]) Die J_{Cl_2}-Werte für $T=923$ und 1033 sind gegen früher (Z. physikal. Chem., loc. cit.) etwas geändert, da früher die Dampfdrucke des $PbCl_2$ nicht berücksichtigt wurden und sich daher jetzt kleine Änderungen in $\log p_{Cl_2}$ ergaben.

über kondensiertem Chlor hat P. HARTECK[1]) C_{Cl_2} zu $+1{\cdot}68$ gefunden, mit einem Fehler von etwa $\pm 0{\cdot}1$. Da auch der Fehler der aus den Reduktionsgleichgewichten bestimmten Grösse J_{Cl_2} nicht grösser als $\pm 0{\cdot}10$ sein dürfte, ergibt sich also ein reeller Unterschied beider Grössen um etwa 0·3.

Nun ist aber[2]), falls man die Dampfspannung des Cl_2 in Atmosphären rechnet, die Integrationskonstante C der Dampfspannungsgleichung:

$$C = \frac{S^D_{T=1,\,p=1} - C^D_{p,0} - S^F_{T=0}}{4{\cdot}571},$$

wo $S^D_{T=1,\,p=1}$ die Entropie von 1 Dampfmol bei $T=1$, $p=1$ Atm. und $C^D_{p,0}$ den von der Temperatur unabhängigen Anteil der Molwärme des Dampfes bedeutet, während $S^F_{T=0}$ die Entropie von 1 Mol des kristallisierten Dampfes bei $T=0$ ist. Nehmen an einer Reaktion nur Gase teil, so wird die Integrationskonstante der Reaktionsisochore für die homogene Gasreaktion:

$$J = -\frac{\Sigma\nu S^D_{T=1,\,p=1} - \Sigma\nu C^D_{p,0}}{4{\cdot}571},$$

wo die Grössen die gleiche Bedeutung wie früher haben und die Gaspartialdrucke in Atmosphären zu zählen sind[3]). In $\log K_p$ sind dann die entstehenden Stoffe in den Zähler zu setzen und in $\Sigma\nu$ die verschwindenden Stoffe positiv zu zählen. Nach dem NERNSTschen Theorem soll nun gelten:

$$J = -\Sigma\nu C$$

oder

$$-\frac{\Sigma\nu S^D_{T=1,\,p=1} - \Sigma\nu C^D_{p,0}}{4{\cdot}571} = -\Sigma\nu\,\frac{S^D_{T=1,\,p=1} - C^D_{p,0} - S^F_{T=0}}{4{\cdot}571},$$

bzw. es soll sein:

$$\underline{\Sigma\nu S^F_{T=0} = 0,}$$

d. h. die algebraische Summe der mit Molekularkoeffizienten versehenen Entropien der kristallisierten Gase bei $T=0$ soll Null sein; dies wäre sicherlich der Fall, wenn die einzelnen Grössen $S^F_{T=0}$ der kristallisierten Gase Null wären. A. EUCKEN[4]) hat durch eine kritische Diskussion des Zahlenmaterials von homogenen Gasgleichgewichten gezeigt, dass $\Sigma\nu S^F_{T=0}$ sicherlich in manchen Fällen nicht gleich Null

[1]) P. HARTECK, Z. physikal. Chem. **134**, 24. 1928.
[2]) Siehe K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 309.
[3]) Siehe K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 311.
[4]) A. EUCKEN, Z. Physik **29**, 1 bis 35. 1924.

ist, und dass man diesen Umstand am einfachsten so deuten kann, dass die Grösse $S^F_{T=0}$ für 1 Mol eines kristallisierten Gases gleich $R \ln 1 = 1{\cdot}37$ oder $R \ln 2$, $R \ln 3$ bzw. $R \ln n$ ist, wobei n eine einfache ganze Zahl ist[1]). Insbesondere hat EUCKEN auch für Cl_2, Br_2, und J_2 die Grösse $S^F_{T=0} = R \ln 2 = 1{\cdot}37$ bzw. von $\frac{S^F_{T=0}}{4{\cdot}571} = 0{\cdot}3$ pro 1 Mol aus den Gleichgewichtsdaten plausibel gemacht.

Bei heterogenen Gasgleichgewichten ist die Integrationskonstante der Reaktionsisochore[2]):

$$J = -\frac{(\Sigma \nu S^D_{T=1,p=1} - \Sigma \nu C^D_{p,0} + \Sigma n S^F_{T=0})}{4{\cdot}571},$$

wo $\Sigma \omega S^F_{T=0}$ die algebraische Summe der mit Molekularkoeffizienten versehenen Nullpunktsentropien der Bodenkörper sind[3]). Die Grösse $-\Sigma \nu C$, die sich auf die gasförmigen Reaktionsteilnehmer bezieht, ist wieder gegeben durch:

$$-\Sigma \nu C - = \frac{(\Sigma \nu S^D_{T=1,p=1} - \Sigma \nu C^D_{p,0} - \Sigma \nu S^{D,F}_{T=0})}{4{\cdot}571},$$

wo $S^{D,F}_{T=0}$ die Entropie der gasförmigen Reaktionsteilnehmer in kristallisierter Form bei $T=0$ bedeutet. Gleichheit von J und $-\Sigma \nu C$ wie sie das NERNSTsche Theorem fordert, kann nur bestehen, wenn

$$\underline{\Sigma n S^F_{T=0} + \Sigma \nu S^{D,F}_{T=0} = 0}$$

ist; dies ist sicherlich der Fall, wenn die einzelnen Grössen $S^F_{T=0}$ und $S^{D,F}_{T=0}$ selbst gleich Null sind.

Die Differenz

$$J - (-\Sigma \nu C) = -\frac{(\Sigma n S^F_{T=0} + \Sigma \nu S^{D,F}_{T=0})}{4{\cdot}571}$$

wird im Falle des Gleichgewichts:

$$Pb + Cl_2 \rightleftarrows PbCl_2$$

$$\text{zur Grösse } J - (-\Sigma \nu C) = \frac{(\Sigma n S^F_{T=0} + \Sigma \nu S^{D,F}_{T=0})}{4{\cdot}571} = \frac{S^{F,Pb}_{T=0} + S^{F,Cl_2}_{T=0} - S^{F,PbCl_2}_{T=0}}{4{\cdot}571},$$

da wir in der thermodynamischen Gleichung von $\log p_{Cl_2}$ den verschwindenden Stoff in den Zähler gesetzt haben, also das Vorzeichen auf der rechten Seite von Gleichung $J - (-\Sigma \nu C)$ wechseln müssen.

[1]) Eine einfache statistisch-mechanische Deutung dieser Entropiegrössen liesse sich dann leicht geben. Siehe A. EUCKEN, Z. Physik **29**, 36 bis 70. 1924. Ferner auch K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 315.
[2]) K. JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. III, S. 320. [3]) In Σn sind verschwindende Stoffe positiv zu zählen.

Nach unserem obigen Befund $J = +2{\cdot}06$ und $C = +1{\cdot}68$ ergibt sich also

$$J - C = 2{\cdot}06 - 1{\cdot}68 = 0{\cdot}38 = \frac{S^{F,\,Pb}_{T=0} + S^{F,\,Cl_2}_{T=0} - S^{F,\,PbCl_2}_{T=0}}{4{\cdot}571}.$$

Nehmen wir hier in plausibler Weise an, dass die Nullpunktsentropien der schwer flüchtigen Bodenkörper Null sind, so bleibt für die Grösse des leicht flüchtigen kristallisierten Chlors $\frac{S^{F,\,Cl_2}_{T=0}}{4{\cdot}571}$ etwa 0·3 und für $S^{F,\,Cl_2}_{T=0}$ gleich etwa $R \ln 2 = 1{\cdot}37$.

Reduktionsgleichgewichte der Metallbromide:

$$MeBr_2 + H_2 \rightleftarrows Me + 2\,HBr.$$

a) Experimentelles.

Silberbromid $AgBr$.

Das $AgBr$ war wie früher hergestellt worden. Die experimentellen Daten sind in Tabelle 6 zusammengestellt[1]). In Tabelle 7 sind wieder die Bromtensionen berechnet.

Tabelle 6 ($AgBr$).

$t°$ C	P mm Hg	cm³ H_2 norm.	cm³ HBr norm.	cm³/Min.	Volumproz. HBr
700	773	187·8	46·15	8·00	19·73
700	773	186·0	49·3	5·5	20·95
700	773	93·0	27·45	1·84	22·8
700	—	—	—	0	**23·75**
800	773	93·0	44·05	9·58	32·2
800	773	93·0	46·4	5·5	33·3
800	773	93·0	48·2	2·39	34·1
800	—	—	—	0	**34·7**
900	773	93·0	72·83	10·1	43·9
900	773	93·0	75·06	5·8	44·7
900	773	93·0	76·2	2·8	45·0
900	—	—	—	0	**45·4**
1000	773	93·0	48·5	8·95	53·9
1000	773	93·0	112·1	6·2	54·6
1000	773	93·0	114·5	2·64	55·2
1000	—	—	—	0	**55·8**
1100	773	93·0	177·0	10·4	65·6
1100	773	93·0	179·6	4·7	65·9
1100	773	93·0	181·3	2·9	66·1
1100	—	—	—	0	**66·3**

[1]) Die Kurven Volumproz. HBr, Strömungsgeschwindigkeit sind, wie alle diese Kurven in der vorliegenden Arbeit, gerade Linien.

Tabelle 7 (*AgBr*).

T	Volumprozent Br_2	P mm Hg	p_{AgBr} mm Hg	$P - p_{AgBr}$ mm Hg	p_{HBr} mm Hg	p_{H_2} mm Hg	$\log\left(\frac{p^2_{HBr}}{p_{H_2}}\right)$ Atm.	$\log\left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{Br_2}}{p^2_{HBr}}\right)$	$\log p_{Br_2}$ Atm.	Bodenkörper	Beobachter
783	6·63	760	0	760	50·4	710	0·673 — 3	— 7·789	—10·12	*AgBr* fl., *Ag* f.	J. u. U.
848	9·83	760	0	760	74·7	685	0·030 — 2	— 7·260	— 9·23	„ „	
933	18·90	760	0	760	144	616	0·644 — 2	— 6·675	— 8·03	„ „	
973	23·75	773	0	773	184	589	0·877 — 2	— 6·436	— 7·56	„ „	J. u. R.
1073	34·70	773	0	773	268	505	0·273 — 1	— 5·911	— 6·64	„ „	
1173	45·4	773	0	773	351	422	0·585 — 1	— 5·475	— 5·89	„ „	
1273	55·8	773	8·3	765	427	338	0·851 — 1	— 5·106	— 5·26	„ *Ag* fl.	
1373	66·3	773	26·4	747	495	252	0·107	— 4·787	— 4·68	„ „	

In Tabelle 7 sind die Dampfdrucke von *AgBr* der Arbeit von K. JELLINEK und A. RUDAT (loc. cit.) entnommen. Die Gleichgewichtskonstanten der *HBr*-Dissoziation sind nach dem NERNSTschen Ausdruck[1]):

$$\log\left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{Br_2}}{p^2_{HBr}}\right) = -\frac{5223}{T} + 0{\cdot}553 \log T - 2{\cdot}72$$

berechnet.

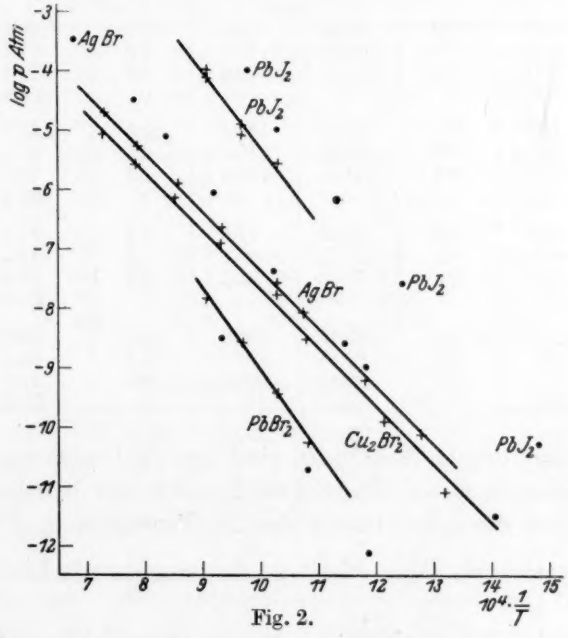


Fig. 2.

[1]) W. NERNST, Z. Elektrochem. **15**, 691. 1909.

In Fig. 2 sind die Logarithmen der Bromtensionen in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ aufgetragen (Kreuze). Man erhält wieder eine gerade Linie. Die von R. LORENZ[1]) und seinen Schülern gemessenen Schmelzketten ergeben die in Fig. 2 eingetragenen Punkte, die Werte aus den Schmelzketten sind grösser.

Kupferbromür Cu_2Br_2.

Das Kupferbromür wurde durch Erhitzen von Kahlbaumschem $CuBr_2$ hergestellt, wobei es Br_2 abspaltet. Nach der Formel Cu_2Br_2 sollte es 43·3% Cu enthalten, während 43·25% gefunden wurden. Die Versuchsdaten gibt Tabelle 8 bzw. 9.

Tabelle 8 (Cu_2Br_2).

t° C	P mm Hg	cm³ H_2 norm.	cm³ HBr norm.	cm³/Min.	Volumproz. HBr
700	787	191·5	40·5	11·6	17·5
700	787	191·5	42·0	6·75	18·0
700	787	191·5	43·5	2·90	18·5
700	—	—	—	0	**18·85**
800	787	191·5	69·3	10·8	26·5
800	787	191·5	71·0	5·8	27·1
800	787	191·5	72·6	2·9	27·5
800	—	—	—	0	**27·9**
900	787	191·5	109·4	10·5	36·3
900	787	191·5	113·1	6·2	37·1
900	787	191·5	116·0	2·3	37·7
900	—	—	—	0	**38·2**
1000	763	93·03	77·5	9·4	45·5
1000	763	93·03	80·7	6·3	46·5
1000	763	93·03	84·3	3·2	47·5
1000	—	—	—	0	**48·6**
1100	755	92·15	100·8	10·0	52·2
1100	755	92·15	110	6·4	54·4
1100	755	92·15	121·9	2·5	57·0
1100	—	—	—	0	**58·5**

Die Dampfdrucke des Cu_2Br_2 sind von JELLINEK und RUDAT in Übereinstimmung mit v. WARTENBERG und BOSSE bestimmt worden. In Fig. 2 sind die Logarithmen der Br_2-Tensionen in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ verzeichnet. Man erhält wieder eine gerade Linie.

[1]) R. LORENZ und V. CZEPINSKI, Z. anorgan. Chem. **19**, 208. 1899. R. LORENZ und O. WEBER, Z. anorgan. Chem. **21**, 305. 1899.

Tabelle 9 (Cu_2Br_2).

T	Volumprozent HBr	P mm Hg	$p_{Cu_2Br_2}$ mm Hg	$P - p_{Cu_2Br_2}$ mm Hg	p_{HBr} mm Hg	p_{H_2} mm Hg	$\log\left(\frac{p^2_{HBr}}{p_{H_2}}\right)$ Atm.	$\log\left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{Br_2}}{p^2_{HBr}}\right)$	$\log p_{Br_2}$ Atm.	Bodenkörper		Beobachter
758	2·9	760	0·9	759	22	737	0·938 — 4	— 8·018	—11·08	Cu f.,	Cu_2Br_2 fl	J.
823	5·8	760	2·4	758	44	714	0·552 — 3	— 7·454	— 9·90	„	„	u.
928	11·9	760	9·1	751	89	662	0·201 — 2	— 6·707	— 8·51	„	„	U.
973	18·9	787	15	772	146	626	0·651 — 2	— 6·436	— 7·79	„	„	
1073	27·9	787	45	742	207	535	0·023 — 1	— 5·911	— 6·89	„	„	J.
1173	38·2	787	91	696	266	430	0·336 — 1	— 5·475	— 6·14	„	„	u.
1273	48·6	763	166	597	290	307	0·558 — 1	— 5·106	— 5·55	„	„	R.
1373	58·5	755	282	473	277	196	0·712 — 1	— 4·787	— 5·08	Cu fl.	„	

Bleibromid $PbBr_2$.

Das Bleibromid war wie früher hergestellt. Die Versuchsdaten sind aus Tabelle 10 und 11 ersichtlich.

Tabelle 10 ($PbBr_2$).

$t°$ C	P mm Hg	cm³ H_2 norm.	cm³ HBr norm.	cm³/Min.	Volumproz. HBr
700	766	231·3	7·22	10·2	3·03
700	766	231·3	7·38	6·2	3·09
700	766	231·3	7·48	2·94	3·16
700	—	—	—	0	**3·22**
760	766	231·3	13·72	10·3	5·60
760	766	231·3	14·35	6·2	5·84
760	766	231·3	14·9	3·23	6·05
760	—	—	—	0	**6·25**
830	766	231·3	28·03	10·9	10·81
830	766	231·3	30·81	3·63	11·76
830	763	230·8	29·13	8·16	11·2
830	763	230·8	29·92	5·5	11·48
830	—	—	—	0	**12·2**

Tabelle 11 ($PbBr_2$).

T	Volumprozent HBr	P mm Hg	p_{PbBr_2} mm Hg	$P - p_{PbBr_2}$ mm Hg	p_{HBr} mm Hg	p_{H_2} mm Hg	$\log\left(\frac{p^2_{HBr}}{p_{H_2}}\right)$ Atm.	$\log\left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{Br_2}}{p^2_{HBr}}\right)$	$\log p_{Br_2}$ Atm.	Bodenkörper		Beobachter
923	1·70	760	24	736	12·5	723·5	0·454 — 4	— 6·738	—10·284	Pb fl.,	$PbBr_2$ fl.	J. u. U.
973	3·22	766	54	712	23	689	0·002 — 3	— 6·436	— 9·43	„	„	J. u
1033	6·25	766	125	641	40	601	0·546 — 3	— 6·112	— 8·56	„	„	R.
1103	11·48	763	297	466	53·5	412·5	0·960 — 3	— 5·773	— 7·81	„	„	

Die Dampfdrucke des $PbBr_2$ sind wieder nach der von v. WARTENBERG und BOSSE (loc. cit.) gegebenen Gleichung berechnet. In Fig. 2 sind wieder die Logarithmen der Bromtensionen in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ eingetragen. Man erhält eine leicht gekrümmte Kurve. Auch die aus den Schmelzketten, welche R. LORENZ und O. WEBER[1]) gemessen haben, folgenden Werte sind eingetragen (Punkte).

b) Thermodynamisches.

Leider sind bei $AgBr$ die Molekularwärmen bei tiefen Temperaturen und bei Cu_2Br_2 dieselben Grössen weder bei tiefen noch bei hohen Temperaturen bekannt, so dass diese Gleichgewichte zur Zeit nicht thermodynamisch ausgewertet werden können. Wohl aber ist dies bei $PbBr_2$ der Fall. Aus der auf S. 248 für $PbCl_2$ gegebenen, für $PbBr_2$ analogen Gleichung lassen sich die Integrationskonstanten berechnen.

$T = 923$. Für diese Temperatur sind die Daten bereits berechnet[2]). Es wird Glied (1) mit $U_0 = 74640$ cal zu $-17{\cdot}69$; Glied (2): $+10{\cdot}38$; Glied (3), das denselben Wert wie bei Chlor hat: $+0{\cdot}23$; Glied (4): $+3{\cdot}09$; Glied (5): $+0{\cdot}48$; Glied (6): $+0{\cdot}14$; Glied (7): $+0{\cdot}12$; Glied (8): $-8{\cdot}72$, welcher Wert in der früheren Abhandlung abgeleitet wurde; Glied (9): $\frac{13968}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{923}-\frac{1}{761}\right) = -0{\cdot}70$; Glied (10)[3]): $\frac{5100}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{923}-\frac{1}{761}\right) = -0{\cdot}26$; Glied (11)[4]): $-\frac{28{\cdot}62}{1{\cdot}985}\log\frac{923}{761}-\frac{28{\cdot}62}{4{\cdot}571}\left(\frac{761}{923}-1\right) = -0{\cdot}11$.

---

[1]) Siehe Fussnote 1 S. 254. [2]) Z. anorgan. Chem. **152**, 20. 1926.

[3]) Die molekulare Schmelzwärme des $PbBr_2$ ist zu 5100 cal von R. LORENZ und O. WEBER (Z. anorgan. Chem. **21**, 305. 1899) bestimmt worden, während EHRHARDT 4515 cal und GOODWIN und KALMUS 3650 cal fanden (Zitate siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN). Die höchste Schmelzwärme erscheint am wahrscheinlichsten. Nimmt man eine der TROUTONschen Regel analoge Regel für den Schmelzpunkt an, so folgt aus der mittleren Schmelzwärme von $PbCl_2$ (5607 WEBER, 5806 RUDBERG, 5810 EHRHARDT, 5150 GOODWIN und KALMUS), d. h. aus 5600 cal durch Division mit dem Schmelzpunkt des $PbCl_2$, das ist $T = 774$ der Wert 7·2. Das Produkt aus 7·2 und dem Schmelzpunkt von $PbBr_2$, das ist $T = 761$, ergibt dann die molekulare Schmelzwärme des $PbBr_2$ auch zu 5600 cal. Das mit obiger beobachteter Zahl $\varrho = 5100$ cal für $PbBr_2$ erhaltene Resultat für J_{Br_2} wird durch die Resultate für J_{Cl_2} und J_{J_2} entscheidend gestützt.

[4]) In Glied (11) ist die Molekularwärme für geschmolzenes $PbBr_2$ konstant 28·62 cal gesetzt, obwohl GOODWIN und KALMUS diesen Wert nur zwischen $t = 488$ und $t = 587$ beobachteten.

Somit wird $\log p_{Br_2} = -13{\cdot}04 + J_{Br_2}$ und mit $\log p_{Br_2} = -10{\cdot}28$ wird $J_{Br_2} = +2{\cdot}76$.

$T = 973$. Glied (1): $-16{\cdot}78$; Glied (2): $+10{\cdot}46$; Glied (3): $+0{\cdot}24$; Glied (4): $+3{\cdot}09$; Glied (5): $+0{\cdot}51$; Glied (6): $+0{\cdot}15$; Glied (7): $+0{\cdot}15$; Glied (8): $-8{\cdot}72$; Glied (9): $-0{\cdot}85$; Glied (10): $-0{\cdot}31$; Glied (11): $-0{\cdot}17$; somit wird wegen $\log p_{Br_2} = -12{\cdot}23 + J_{Br_2}$ mit $\log p_{Br_2} = -9{\cdot}43$ die Grösse $J_{Br_2} = 2{\cdot}80$.

$T = 1033$. Glied (1): $-15{\cdot}81$; Glied (2): $+10{\cdot}55$; Glied (3): $+0{\cdot}26$; Glied (4): $+3{\cdot}09$; Glied (5): $+0{\cdot}56$; Glied (6): $+0{\cdot}17$; Glied (7): $+0{\cdot}19$; Glied (8): $-8{\cdot}72$; Glied (9): $-1{\cdot}05$; Glied (10): $-0{\cdot}39$; Glied (11): $-0{\cdot}27$. Aus $\log p_{Br_2} = -11{\cdot}42 + J_{Br_2}$ folgt mit $\log p_{Br_2} = -8{\cdot}56$ der Wert $J_{Br_2} = +2{\cdot}86$.

$T = 1103$. Glied (1): $-14{\cdot}80$; Glied (2): $+10{\cdot}65$; Glied (3): $+0{\cdot}28$; Glied (4): $+3{\cdot}09$; Glied (5): $+0{\cdot}61$; Glied (6): $+0{\cdot}18$; Glied (7): $+0{\cdot}24$; Glied (8): $-8{\cdot}72$; Glied (9): $-1{\cdot}24$; Glied (10): $-0{\cdot}45$; Glied (11): $-0{\cdot}38$. Aus $\log p_{Br_2} = -10{\cdot}54 + J_{Br_2}$ folgt mit $\log p_{Br_2} = -7{\cdot}81$ der Wert $J_{Br_2} = +2{\cdot}73$.

Tabelle 12 ($PbBr_2$).

T	J_{Br_2}
923	2·76
973	2·80
1033	2·86
1103	2·73
	Mittel 2·79

Als Mittel aus den in Tabelle 12 verzeichneten J_{Br_2}-Werten ergibt sich **2·79**, ein Wert, der auf höchstens $\pm 0{\cdot}20$ unsicher sein dürfte. Nach neuen Messungen finden R. SUHRMANN und K. v. LÜDE[1]) aus der Dampfdruckkurve des kondensierten Broms C_{Br_2} zu $2{\cdot}546 \pm 0{\cdot}10$. Auch hier dürften also die Werte von J_{Br_2} und C_{Br_2} eine Differenz von etwa 0·3 aufweisen, und die Entropie von 1 Mol kristallisiertem Brom bei $T = 0$ dürfte in Analogie zu den Erörterungen von S. 251 nicht, wie nach dem NERNSTschen Theorem zu erwarten ist, Null sein, sondern etwa 1·37 betragen. Wenn sich auch diese Ansicht infolge der nicht ausreichenden Genauigkeit der thermischen Daten zur Zeit nicht mit Sicherheit erweisen lässt, so ist sie doch mit den Experimentaldaten verträglich und mit Hinsicht auf die sicher gestellten Resultate beim Cl_2 und J_2 wahrscheinlich.

[1]) R. SUHRMANN und K. v. LÜDE, Z. Physik **29**, 71. 1924.

Reduktionsgleichgewichte der Metalljodide: $MeJ_2 + H_2 \rightleftarrows Me + 2HJ$.

a) Experimentelles.

Silberjodid *AgJ*.

Das *AgJ* war durch Fällung von $AgNO_3$-Lösung mit *KJ* hergestellt worden. Die experimentellen Daten sind aus Tabelle 13 ersichtlich.

Tabelle 13 (*AgJ*).

$t°$ C	P mm *Hg*	cm³ H_2 norm.	cm³ *HJ* norm.	cm³/Min.	Volumproz. *HJ*
800	760	225·5	4·26	9·5	1·85
800	760	225·5	4·84	6·25	2·1
800	760	225·5	5·47	2·3	2·37
800	—	—	—	0	**2·5**
900	763	226·5	8·74	8·3	3·72
900	763	226·5	9·64	5·25	4·08
900	763	226·5	10·3	2·25	4·35
900	—	—	—	0	**4·50**
1000	757	224·5	18·35	10·1	7·55
1000	760	225·5	22·2	4·8	8·95
1000	760	225·5	23·8	2·43	9·53
1000	—	—	—	0	**10·15**
1200	754	179·8	49·75	10·8	21·8
1200	754	179·8	51·1	6·4	22·1
1200	754	89·9	26·33	2·05	22·65
1200	—	—	—	0	**22·9**

Tabelle 14 (*AgJ*).

T	Volumprozent *HJ*	P mm *Hg*	p_{AgJ} mm *Hg*	$P - p_{AgJ}$ mm *Hg*	p_{HJ} mm *Hg*	p_{H_2} mm *Hg*	$\log\left(\frac{p^2_{HJ}}{p_{H_2}}\right)$ Atm.	$\log\left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{J_2}}{p^2_{HJ}}\right)$	$\log p_{J_2}$ Atm.	Bodenkörper		Beobachter
973	1·03	760	0	760	7·8	752·2	0·027 — 4	— 1·402	— 5·375	*AgJ* fl.,	*Ag* f	J. u. U.
1033	1·46	760	0	760	11·4	748·6	0·359 — 4	— 1·357	— 5·00	„	„	
1073	2·50	760	0	760	19	741	0·807 — 4	— 1·33	— 4·52	„	„	
1173	4·50	769	3·5	765	34	731	0·318 — 3	— 1·27	— 3·95	„	„	J. u. R.
1273	10·15	757	12·6	744	75·5	669	0·050 — 2	— 1·22	— 3·17	„	*Ag* fl.	
1473	22·90	754	98	656	150	506	0·767 — 2	— 1·13	— 2·36	„	„	

In Tabelle 14 sind die Dam$_1$fdrucke von *AgJ* eingesetzt, die von den Verfassern bestimmt wurden. Die Gleichgewichtskonstanten der *HJ*-Dissoziation sind nach der von W. NERNST[1]) gegebenen Formel:

[1]) W. NERNST, Z. Elektrochem. **15**, 691. 1909.

$$\log\left(\frac{p_{H_2}\cdot p_{J_2}}{p_{HJ}^2}\right) = -\frac{540{\cdot}4}{T} + 0{\cdot}503\log T - 2{\cdot}35$$

berechnet worden. Ihre Verwendung über $T = 1000$ hinaus stellt allerdings eine nicht unbeträchtliche Extrapolation dar.

In Fig. 3 sind die Logarithmen der Jodtensionen aus den Reduktionsgleichgewichten in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ eingetragen. Man

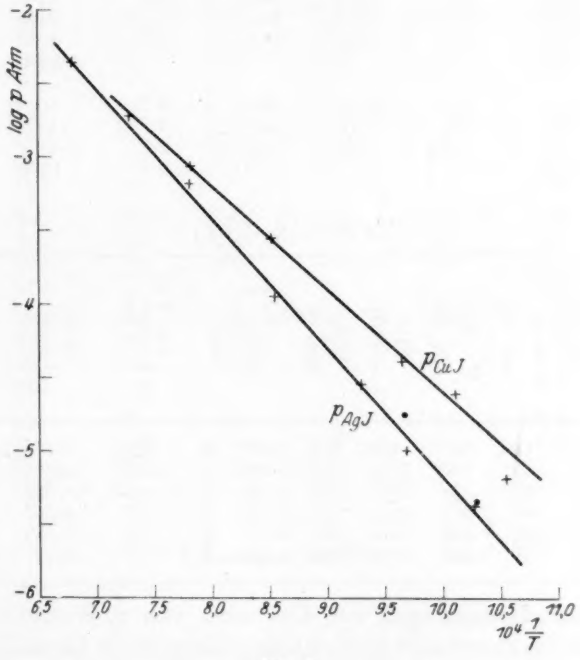


Fig. 3.

erhält wieder eine gerade Linie. Auch die aus den Schmelzkettenmessungen von R. Lorenz und V. Czepinski[1]) folgenden Werte sind in Fig. 3 als Punkte eingetragen.

Kupferjodür *CuJ*.

Das *CuJ* war durch Fällung von $CuSO_4$-Lösung mit *KJ* hergestellt worden, seine Analyse stimmte mit der Formel *CuJ* überein. Die Versuchsdaten zeigt Tabelle 15.

[1]) R. Lorenz und V. Czepinski, Z. anorgan. Chem. **19**, 208. 1899.

Tabelle 15 (*CuJ*).

$t°$ C	P mm *Hg*	cm³ H_2 norm.	cm³ *HJ* norm.	cm³/Min.	Volumproz. *HJ*
900	760	226·6	14·34	10·4	5·92
900	760	226·6	15·9	6·5	6·56
900	760	226·6	17·5	2·45	7·16
900	—	—	—	0	**7·5**
1000	762	183·8	24·0	9·0	11·5
1000	762	183·8	25·1	5·6	12·0
1000	762	183·8	26·9	2·0	12·7
1000	—	—	—	0	**13·0**
1100	762	227·2	42·8	9·75	15·85
1100	762	227·2	48·4	5·7	17·55
1100	762	90·9	21·4	2·2	19·0
1100	—	—	—	0	**19·9**

Tabelle 16 (*CuJ*).

T	Volumprozent *HJ*	P mm *Hg*	p_{CuJ} mm *Hg*	$P - p_{CuJ}$ mm *Hg*	p_{HJ} mm *Hg*	p_{H_2} mm *Hg*	$\log\left(\frac{p^2_{HJ}}{p_{H_2}}\right)$ Atm.	$\log\left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{J_2}}{p^2_{HJ}}\right)$	$\log p_{J_2}$ Atm.	Bodenkörper	Beobachter
948	1·32	760	13·4	747	9·9	737	0·240 — 4	— 1·423	— 5·183	*Cu* f, *CuJ* fl.	J.
988	2·48	760	20·3	740	18·4	722	0·788 — 4	— 1·390	— 4·602	„ „	u.
1038	3·05	760	32·4	728	22·2	706	0·963 — 4	— 1·354	— 4·391	„ „	U.
1173	7·5	760	100	660	49·5	610	0·723 — 3	— 1·27	— 3·547	„ „	J.
1273	13·0	762	182	580	75·4	505	0·171 — 2	— 1·22	— 3·049	„ „	u.
1373	19·9	762	316	446	88·8	357	0·463 — 2	— 1·18	— 2·717	*Cu* fl. „	R.

Die Dampfspannungen von *CuJ* sind von v. WARTENBERG und BOSSE sowie JELLINEK und RUDAT übereinstimmend bestimmt worden. Die Dampfdrucke in Tabelle 16 sind nach den von v. WARTENBERG und BOSSE gegebenen Gleichungen berechnet. Die Logarithmen der Jodtensionen in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ ergeben nach Fig. 3 wieder eine gerade Linie.

Bleijodid PbJ_2.

Das durch Fällung von Bleiacetat mit *KJ* hergestellte PbJ_2 ergab die Daten von Tabelle 17.

Wie man aus Tabelle 17 sieht, ergeben zwei Versuchsserien derselben Temperatur nicht genau denselben Wert, es tritt vielmehr eine gewisse Schwankungsbreite auf. Dies ist dadurch erklärlich, dass die

Volumprozente *HJ* im Gleichgewicht, absolut genommen, ziemlich klein sind, und dass weiter infolge des sehr starken Ansteigens dieser Werte mit der Temperatur kleine Temperaturschwankungen des Ofens viel ausmachen.

Tabelle 17 (PbJ_2).

$t°$ C	P mm *Hg*	cm³ H_2 norm.	cm³ *HJ* norm.	cm³/Min.	Volumproz. *HJ*
700	782	473	3·36	10·0	0·705
700	782	473	3·70	6·4	0·776
700	782	473	3·80	3·6	0·80
700	—	—	—	0	**0·85**
760	775	231·6	3·59	10·6	1·53
760	775	231·6	3·70	5·3	1·57
760	775	231·6	3·70	3·0	1·57
760	—	—	—	0	**1·60**
760	782	236·2	4·59	10·4	1·91
760	782	236·2	4·71	6·8	1·95
760	782	236·2	4·93	3·2	2·0
760	—	—	—	0	**2·05**
830	775	231·6	13·9	10·8	5·66
830	775	231·6	14·57	6·0	5·92
830	775	231·6	15·48	3·1	6·12
830	—	—	—	0	**6·35**
830	778	188·4	13·0	9·3	6·45
830	778	188·4	13·9	6·5	6·87
830	778	188·4	14·6	4·3	7·17
830	—	—	—	0	**7·70**

Tabelle 18 (PbJ_2).

T	Volumprozent *HJ*	P mm *Hg*	p_{PbJ_2} mm *Hg*	$P - p_{PbJ_2}$ mm *Hg*	p_{HJ} mm *Hg*	p_{H_2} mm *Hg*	$\log\left(\frac{p^2_{HJ}}{p_{H_2}}\right)$ Atm.	$\log\left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{J_2}}{p^2_{HJ}}\right)$	$\log p_{J_2}$ Atm.	Bodenkörper		Beobachter
973	2·80	760	96	664	18·6	645	0·848 — 4	— 1·402	— 4·554	*Pb* fl.,	PbJ_2 fl.	J. u. U.
973	0·85	782	96	686	5·8	680	0·818 — 5	— 1·402	— 5·584	„	„	
1033	1·60	782	224	558	9	549	0·288 — 4	— 1·357	— 5·069	„	„	J. u. R.
1033	2·05	782	224	558	11·4	547	0·498 — 4	— 1·357	— 4·859	„	„	
1103	6·4	778	514	264	17	247	0·187 — 3	— 1·310	— 4·123	„	„	
1103	7·7	778	514	264	20·3	244	0·348 — 3	— 1·310	— 3·962	„	„	

In Tabelle 18 sind wieder die Jodtensionen errechnet, wobei die von den Verfassern gemessenen Dampfdrucke von PbJ_2 benutzt wurden. Wie man aus Fig. 2 erkennt, ist der früher von JELLINEK

und ULOTH gemessene einzige Wert für die Jodtension des PbJ_2 bei $T = 973$ zu streichen. Er hat sich nicht bestätigt. Die neuerdings bestimmten drei Jodtensionen liegen nahezu auf einer geraden Linie. In Fig. 2 sind auch wieder die aus den Schmelzkettenmessungen von LORENZ und CZEPINSKI (loc. cit.) folgenden Jodtensionen eingetragen (Punkte). Sie sind sämtlich beträchtlich grösser als die aus den Reduktionsgleichgewichten folgenden.

b) Thermodynamisches.

Da bei AgJ und CuJ die Schmelzwärmen und die Molekularwärmen bei höheren Temperaturen nicht bekannt sind, lassen sich vorläufig nur die Daten von PbJ_2 thermodynamisch verwerten. Es gilt für die Berechnung der Integrationskonstanten wieder eine Gleichung, welche der von S. 248 für $PbCl_2$ völlig analog ist.

$T = 973$. Glied (1) wird mit $U_0 = 57\,830$ cal zu $-13{\cdot}00$; Glied (2): $+10{\cdot}46$; Glied (3): $+0{\cdot}24$, wobei die Molekularwärme von J_2 und Cl_2 gleich gesetzt sind; Glied (4): $+3{\cdot}09$; Glied (5): $+0{\cdot}51$; Glied (6): $+0{\cdot}15$; Glied (7): $+0{\cdot}15$; Glied (8): $-8{\cdot}60$, folgt wie früher aus MIETHINGS Tabellen; Glied (9): $\frac{11500}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{973}-\frac{1}{648}\right) = +1{\cdot}29$; Glied (10)[1]: $\frac{5300}{4{\cdot}571}\left(\frac{1}{973}-\frac{1}{648}\right) = -0{\cdot}59$; Glied (11)[2]: $-\frac{2973}{1{\cdot}985}\log\frac{973}{648}-\frac{29{\cdot}73}{4{\cdot}571}\left(\frac{648}{973}-1\right) = -0{\cdot}47$. Aus der Gleichung $\log p_{J_2} = -9{\cdot}35 + J_{J_2}$ folgt dann für $\log p_{J_2} = -5{\cdot}58$ der Wert $J_{J_2} = 3{\cdot}77$.

$T = 1033$. Glied (1): $-12{\cdot}25$; Glied (2): $+10{\cdot}55$; Glied (3): $+0{\cdot}26$; Glied (4): $+3{\cdot}09$; Glied (5): $+0{\cdot}56$; Glied (6): $+0{\cdot}17$; Glied (7): $+0{\cdot}19$; Glied (8): $-8{\cdot}60$; Glied (9): $-1{\cdot}44$; Glied (10): $-0{\cdot}66$; Glied (11): $-0{\cdot}61$. Aus der Gleichung $\log p_{J_2} = -8{\cdot}74 + J_{J_2}$ folgt dann für den Wert $\log p_{J_2} = -5{\cdot}07$ die Grösse $J_{J_2} = 3{\cdot}67$ und für $\log p_{J_2} = -4{\cdot}86$ die Grösse $J_{J_2} = 3{\cdot}88$.

---

[1]) Die molekulare Schmelzwärme von PbJ_2 fand EHRHARDT zu 5280 cal, CZEPINSKI zu 5278 cal. Man sollte aus der Schmelzwärme des $PbCl_2$ nach einer TROUTONschen Regel (siehe Anm. 3, S. 256) den Wert 648 (Schmelzpunkt des PbJ_2) mal 7·2, d. h. nur etwa 4700 cal erwarten. [2]) Die für flüssiges PbJ_2 von EHRHARDT gefundene Molwärme von 29·73 cal erscheint etwas gross. Die von GOODWIN und KALMUS gefundenen Molwärmen für $PbCl_2$ und $PbBr_2$ sind 33·7 und 28·6. Daraus dürfte für PbJ_2 eine Molwärme kleiner als 28·6 zu vermuten sein. Für flüssiges $AgCl$ wurde die Molwärme 18·5, für flüssiges $AgBr$ 14·27 gefunden. Es dürfte also die Molwärme in der Richtung von Cl über Br nach J auch bei den Bleisalzen abnehmen.

$T=1103$. Glied (1): $-11{\cdot}48$; Glied (2): $+10{\cdot}65$; Glied (3): $+0{\cdot}28$; Glied (4): $+3{\cdot}09$; Glied (5): $+0{\cdot}61$; Glied (6): $+0{\cdot}18$; Glied (7): $+0{\cdot}24$; Glied (8): $-8{\cdot}60$; Glied (9): $-1{\cdot}61$; Glied (10): $-0{\cdot}74$; Glied (11): $-0{\cdot}78$. Die Glieder (10) und (11) werden hier wegen der beträchtlichen Differenz von $T=1103$ und dem Schmelzpunkt des PbJ_2, d. h. $T=648$ schon grösser. Wie in Anm. 1 und 2, S. 262, auseinandergesetzt, dürften diese Glieder (10) und (11) wahrscheinlich um 10% kleiner sein. Aus der Gleichung $\log p_{J_2} = -8{\cdot}16 + J_{J_2}$, d. h. mit den oben verzeichneten Zahlenwerten für Glied (10) und (11) folgt dann für $\log p_{J_2} = -4{\cdot}12$ der Wert $J_{J_2}=4{\cdot}04$ und für $\log p_{J_2}=3{\cdot}96$ der Wert $4{\cdot}20$. Wahrscheinlich dürften diese Werte aber um $0{\cdot}14$ zu erniedrigen sein, also $3{\cdot}90$ und $4{\cdot}06$ lauten.

Die berechneten Werte von J_{J_2} zeigt Tabelle 19.

Tabelle 19 (PbJ_2).

T	J_{J_2}
973	3·77
1033	3·88
1033	3·67
1103	4·20
1103	4·04
	Mittel 3·91

Als Mittel aus den J_{J_2}-Werten ergibt sich $3{\cdot}91$, wahrscheinlicher dürfte der Mittelwert nur $3{\cdot}85$ sein. Der Fehler der Grösse $3{\cdot}91$ dürfte keinesfalls grösser als $\pm 0{\cdot}25$ sein.

Die Integrationskonstante aus der Dampfspannungsgleichung des kondensierten Jods ist von K. Wohl[1]) zu $3{\cdot}44 \pm 0{\cdot}21$, von F. Lange[2]) zu $3{\cdot}37 \pm 0{\cdot}20$ bestimmt worden. Es ist also jedenfalls sicher, dass die Integrationskonstante aus der PbJ_2-Dissoziation sich grösser als aus der Dampfspannungsgleichung des J_2 ergibt, dass also im Sinne der Erörterungen von S. 251 die Entropie von 1 Mol kristallisiertem J_2 bei $T=0$ nicht wie das Nernstsche Theorem verlangt, Null ist, sondern einen grösseren Wert hat. Ob dieser Wert wieder wie bei Cl_2 etwa gleich $R \ln 2 = 1{\cdot}37$ oder grösser ist, kann mangels genauerer Daten zur Zeit nicht entschieden werden.

[1]) K. Wohl, Z. physikal. Chem. **110**, 166. 1924. [2]) F. Lange, Z. physikal. Chem. **110**, 343 bis 362. 1924.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Wasserstoffreduktionsgleichgewichte von $PbCl_2$, $MnCl_2$, $AgBr$, Cu_2Br_2, $PbBr_2$, AgJ, CuJ und PbJ_2 in einem Temperaturgebiet in der Umgebung von 1000° C gemessen, also bei Temperaturen, wo diese Salze schon merklich flüchtig sind.

2. Die Integrationskonstanten der Dissoziationsgleichgewichte von $PbCl_2$, $PbBr_2$ und PbJ_2 in Pb und das Halogenmolekül ergeben sich bei allen drei Halogenen nicht gleich den Integrationskonstanten der Dampfspannungsgleichung der drei kondensierten Halogene; die ersten Grössen sind vielmehr grösser als die zweiten. Daraus könnte plausiblerweise gefolgert werden, dass die Entropien der kristallisierten Halogene beim absoluten Nullpunkt der Temperatur nicht Null, sondern merklich grösser sind.

Für die Mittel, die uns bei dieser Untersuchung von der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft zur Verfügung standen, sei auch hier bestens gedankt.

Danzig, Analyt. Abt. d. Anorgan.-Chem. Instituts d. Techn. Hochschule.
Juli 1929.

Calorimetrische Bestimmungen von Adsorptionswärmen.

Von

A. Magnus und H. Giebenhain.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 7. 29.)

Es wird ein neues hochempfindliches Adsorptionscalorimeter beschrieben, mit dem Messungen bis zu kleinsten Gleichgewichtsdrucken an Holzkohle und Kieselsäuregel bei zwei verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden. Als adsorbiertes Gas wird Kohlendioxyd verwendet.

Magnus und Kälberer[1]) haben ein Adsorptionscalorimeter beschrieben, mit welchem sie die Abhängigkeit der molaren Adsorptionswärme vom Gleichgewichtsdruck gemessen haben. Ihre Messungen an Kieselsäuregel erstreckten sich von hohen Drucken herab bis zu einem Gleichgewichtsdruck von 6·3 mm Quecksilber. Der Geltungsbereich des Henryschen Gesetzes wurde damit nicht erreicht.

Die vorliegende Arbeit verfolgt den Zweck, die angegebene Messmethode empfindlicher zu gestalten, um den Verlauf der Adsorptionswärme auch im Gebiet des Henryschen Gesetzes untersuchen zu können und die oben erwähnten Messungen durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme sowohl an Kieselsäuregel als auch an Kohle zu erweitern.

Mit dem oben angegebenen Calorimeter liess sich dies nicht durchführen, da es zu wenig Adsorbens aufzunehmen vermochte, um noch einigermassen sicher messbare Wärmeeffekte zu ergeben. Es wurde deshalb ein neues Calorimeter mit dem etwa fünffachen Volumen konstruiert. Die durch die Vergrösserung des Fassungsvermögens notwendig gewordene Abweichung von dem von Magnus und Kälberer benutzten Typ, d. h. eine starre Verbindung des Kupfercalorimeters mit dem Messingblock mittels eines dünnen Elfenbein- bzw. Glasrohres, bewährte sich nicht. Umfangreiche Versuche damit ergaben sehr stark streuende und vollkommen unreproduzierbare Werte. Auch verschiedene kleinere Abänderungen brachten keine Verbesserung der Resultate. Als Ursache dieser Misserfolge waren im wesentlichen der langsame Wärmeaustausch des Kupfercalorimeters nach dem Gas-

[1]) Magnus und Kälberer, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **164**, 345. 1927.

einlass in sich und die äusserst mangelhafte Wärmeisolation nach aussen anzusprechen.

In einer Neukonstruktion, die sich erst nach monatelangem Probieren endlich technisch durchführen liess, gelang es, diesen Mängeln wirksam zu begegnen. Ein Vergleich der drei Calorimeter spricht für die Qualität des letzteren.

Tabelle 1.

	Spannungsabfall der Thermosäule in 40 Min. in Prozenten	Zeit bis zur maximalen Thermokraft vom Gaseinlass in Minuten
Magnus-Kälberer . . .	45	2
Calorimeter I	60	15
Calorimeter II	18	3

Der in der Tabelle angegebene prozentuale Spannungsabfall der Thermosäule in dem Zeitraum von 40 Minuten nach dem Gaseinlass ist ein gut vergleichbares Mass für die Wärmeisolation der drei Calorimeter. Die vom Gaseinlass an gerechnete Zeit bis zum Auftreten der maximalen Thermokraft gibt einen Überblick über die Geschwindigkeiten des Wärmeaustauschs innerhalb der drei Calorimeter.

Der Apparat.

Der Apparat besteht wie bei Magnus und Kälberer[1]) im wesentlichen aus zwei Teilen: 1. aus dem eigentlichen Calorimeter und 2. dem Vorratsballon, den zwei Manometern, dem Magnesitgefäss, den Pumpen und dem die einzelnen Teile verbindenden Röhrensystem.

1. Das in Fig. 1 schematisch dargestellte Calorimeter besteht aus zwei ineinandergeschobenen Kupferröhren, an die oben ein sich verjüngendes Kupferrohr, und unten ein Kupferblock K angelötet ist. Der von dem inneren Rohr gebildete Raum nimmt das Adsorbens auf und ist des schnelleren Wärmeaustauschs halber durch die Rippen R aus 2 mm starkem Kupferblech unterteilt.

In dem von den zwei Röhren gebildeten Zwischenraum H befindet sich ein mit Woodschem Metall eingegossener gut isolierter Heizwiderstand D aus Konstantandraht, an dessen Enden je zwei dünne Kupferdrähte Z als Zuleitungen hart angelötet sind. Der Heizkörper ist mit dünnem Zigarettenpapier und Bakelitlack isoliert. An

[1]) Magnus und Kälberer, loc. cit.

den Lötstellen, die etwas dicker als der Konstantandraht sind, ist durch Anbringen dünner Glimmerblättchen dafür Sorge getragen, dass sich die Isolation beim Hineindrücken des Heizkörpers in das flüssige Woodsche Metall nicht durchscheuern kann. Das Woodsche Metall füllt den schädlichen Raum H vollkommen aus, es gibt Gewähr für guten Wärmekontakt, so dass der Wärmeaustausch zwischen dem inneren und äusseren Rohr genügend schnell vor sich geht.

Zwischen dem Kupferblock K und einem als thermisches Gegengewicht dienenden Messingblock M befindet sich eine Thermosäule von 18 hintereinander geschalteten Eisen-Konstantanthermoelementen von 0·01 mm Drahtdurchmesser und etwa 30 cm Länge, deren warme Lötstellen sich im Kupferblock, und deren kalte Lötstellen sich im Messing befinden. Die einzelnen Lötstellen sind mit Zinn in kleine Glasnäpfchen und diese wieder mit Roseschem Metall, welches bei 94·5° C schmilzt, in den Kupfer- bzw. Messingblock eingegossen. Die Verwendung von Metall hat auch hier wieder den Vorzug der besseren Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem ursprünglich benutzten Siegellack.

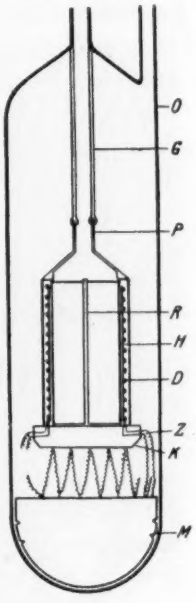


Fig. 1.

Die Zuleitungsdrähte der Heizspirale und der Thermosäule passieren bevor sie ins Freie geleitet werden, erst Glasnäpfchen im thermischen Gegengewicht; dadurch wird jegliche Wärmezuleitung der Kupferdrähte von aussen her nach dem Calorimeter unterbunden.

Das thermische Gegengewicht ist mit Woodschem Metall in einem unten rund zugeschmolzenem Glasrohr O von 6 cm lichter Weite befestigt; eingedrehte Rillen sorgen für guten Halt der Legierung am Messing.

Am oberen verjüngten Ende des Calorimeters vermittelt ein angelötetes Platinrohr P den Übergang zu einem 12 cm langen daran angeschmolzenen Glasrohr G, welches an das verjüngte äussere Glasrohr O angeschmolzen ist und dadurch das ganze Calorimeter freischwebend in dem Glasmantel festhält. Diese freischwebende Anordnung des Calorimeters stellt in bezug auf die Wärmeisolation gegenüber der ersten Konstruktion, bei der ein zwischen dem Kupfer- und Messingblock eingefügtes Glasrohr eine bedeutende Wärmeableitung zur Folge hatte, einen wesentlichen Fortschritt dar. Das gleiche gilt auch für

den äusserst klein gewählten Durchmesser und die beträchtliche Länge der einzelnen Thermoelemente.

Der Glasmantel *O* stand mit einem mit Aktivkohle gefüllten Adsorptionsgefäss in Verbindung. Während der Versuche wurde er durch Kühlen der Kohle mit flüssiger Luft evakuiert. Das im Glasmantel auftretende Hochvakuum schützte das Calorimeter gegen Wärmeverluste.

2. Das Volumen des Vorratsballons wurde durch Auswägen mit Wasser bestimmt (1404·7 cm^3). Die Röhren des Mac Leodschen Manometers wurden durch Messen der Länge eines Quecksilberfadens an verschiedenen Stellen auf konstanten Durchmesser geprüft, um sicher zu sein, dass überall die gleiche Kapillardepression herrscht. Sein Gesamtvolumen wurde durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt, desgleichen die Volumina zwischen den einzelnen Ablesemarken (Volumen bis zum Hahn = 217·77 cm^3). Der sehr gross gewählte Durchmesser (16 mm) des U-förmigen Manometerrohres wurde mit einer genauen Schiebelehre gemessen und daraus das Volumen für 1 cm Rohrlänge berechnet (1 cm Rohr = 2·08 cm^3). Das Röhrensystem wurde durch P-V-Messungen geeicht (Volumen = 222·5 cm^3), der Calorimeterraum durch Einfliessenlassen von Wasser aus einer Bürette. Sein Volumen betrug bis zu einer bestimmten Marke 53·3 cm^3. Dieses Volumen befand sich auf der Versuchstemperatur; es war um das Eigenvolumen des Adsorbens zu vermindern. Das Eigenvolumen des Kieselsäuregels aus Dichte und Gewicht berechnet ergab 9·0 cm^3, das der Kokosnusskohle 8·6 cm^3. Das Volumen des restlichen auf Zimmertemperatur befindlichen Calorimeterraumes bis zum Hahn einschliesslich der der Entgasungsbirne betrug 94·7 cm^3.

Herstellung der Versuchstemperaturen.

0° Thermostat.

Der 0°-Thermostat bestand aus zwei ineinandergestellten zylinderförmigen Gefässen aus Zinkblech. Das Äussere war mit einer 2 cm starken Filzschicht einigermassen gegen starke Wärmeverluste geschützt. Es vermochte etwa 50 Liter Wasser aufzunehmen. Das innere Gefäss stand auf drei je 5 cm hohen Füssen und reichte bis 5 cm unter den Rand des ersteren. Es wurde mit Eis und Wasser von 0° gefüllt. In das äussere Gefäss kam soviel Eis und Wasser, dass das Eis noch 3 cm über dem inneren Gefäss stand, und dass unter dem Eis sich noch eine 10 cm hohe Wasserschicht befand, die

kräftig gerührt wurde. Das innere Gefäss war so auf allen Seiten von einer 0° kalten Schicht umgeben, so dass sein Inhalt nicht schmelzen konnte. Als Deckel diente ein dicker Filz mit genau passenden Einschnitten für die hindurchzuführenden Glasröhren des Calorimeters.

Diese Anordnung gestattete, die Temperatur beliebig lange absolut konstant zu halten, wenn man alle 2 Tage im äusseren Gefäss etwas Eis nachfüllte. Sie hatte dem von MAGNUS und KÄLBERER[1]) benutzten DEWAR-Gefäss den grossen Vorteil voraus, dass man während eines Versuchs unmittelbar am Calorimeter kein Eis nachzufüllen brauchte. Das dort benutzte DEWAR-Gefäss hatte etwa 5 Liter Fassungsvermögen. Die Wärmekapazität seiner Eisfüllung genügte nicht, um einen ganzen Versuch, d. h. etwa 20 Stunden, auszuhalten. Es sammelte sich am Boden Schmelzwasser an, welches nicht mehr die gleiche Temperatur wie das Eis hatte. Zog man dieses Schmelzwasser ab und füllte frisches Eis nach, dann änderte sich die Temperatur des Messingblocks und damit auch der Gang der Thermosäule. Angestellte Gangmessungen zeigten, dass es nach dieser Methode unmöglich ist, den Gang der Thermosäule längere Zeit konstant zu halten, was aber für die vorliegenden Messungen unentbehrlich war.

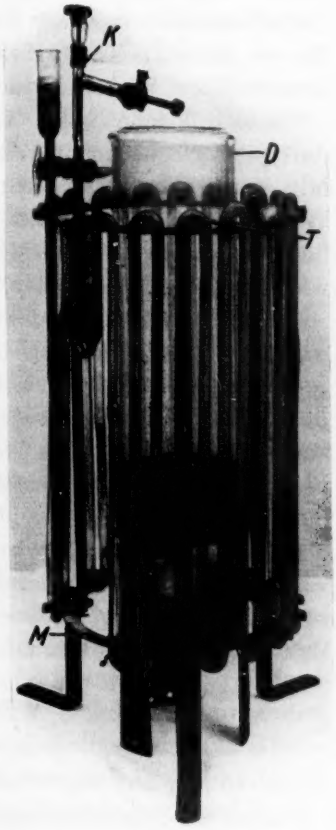


Fig. 2.

25° Thermostat.

Für die Versuche bei 25° wurde das innere Gefäss durch ein gleichgrosses DEWAR-Gefäss *D* ersetzt. Aus Fig. 2 ist die Anordnung der mit Toluol gefüllten Schlange *T* des Thermoregulators zu ersehen. Sie ruht auf an den Ringen des Gestelles *M* angelöteten und mit Gummi überzogenen Ansätzen aus 2 mm dickem Messingdraht. Ihre

[1]) MAGNUS und KÄLBERER, loc. cit.

Länge beträgt etwa 10 m. Bei 0·001° Temperaturerhöhung im Thermostaten stieg das Quecksilber des Regulators in der Kapillare K um 2 mm. Das DEWAR-Gefäss wurde bis zum Rande mit Wasser gefüllt und mit einem gut schliessenden Deckel, der mit Paraffin noch besonders abgedichtet wurde, zugedeckt. Das Wasser in dem äusseren Gefäss stand auch wieder 3 cm über dem Deckel des DEWAR-Gefässes. Es war jedoch keinerlei Zirkulation nach innen, die unter Umständen störend hätte wirken können, möglich.

Ein Platinheizfaden von 45 cm Länge wurde im Bedarfsfalle durch den Regulator und ein Quecksilberrelais ein- und ausgeschaltet. Mit einem BECKMANNschen Thermometer waren in dem regulierten Wasser keinerlei Temperaturschwankungen festzustellen. Das Wasser in dem inneren DEWAR-Gefäss war auf 10^{-5}° und weniger konstant, wie aus Messungen an der Thermosäule hervorging.

Das Prinzip, das dem beschriebenen Thermostaten zugrunde liegt, hat sich vorzüglich bewährt. Nach dem während der Arbeit gesammelten Erfahrungen zu urteilen, scheint es durchaus möglich zu sein, die Temperaturkonstanz noch weiter zu treiben. Es war vollkommen überflüssig, das Wasser im DEWAR-Gefäss zu rühren. Temperaturmessungen an verschiedenen Stellen zeigten keinerlei Differenzen.

Das Montieren der aus dünnstem Glas bestehenden Toluolschlange erfolgte folgendermassen: Die einzelnen Windungen wurden vor der Flamme geblasen und erst nach dem Befestigen an dem Messinggestell M zusammengeschmolzen.

Gang der Versuche.

Die Versuche gliedern sich in zwei Teile:

1. In die Eichungen mit JOULEscher Wärme und
2. in die Adsorptionsmessungen.

Zur Berechnung der bei der Eichung in das Calorimeter hineingeschickten Wärmemenge ist die Kenntnis des genauen Widerstands der Heizspirale notwendig. Er wurde durch Vergleichen des an seinen Enden auftretenden Spannungsabfalls mit dem eines Normalwiderstands von 100 Ohm bestimmt. Ein mit den zwei zu vergleichenden Widerständen hintereinander geschalteter Vorschaltwiderstand von 8000 Ohm bewirkte, dass die zu messenden Spannungen in den Messbereich des benutzten DIESSELHORSTschen Kompensators fielen. Die doppelten Zuführungsdrähte der Heizspirale gestatteten hier die

Schaltung so anzuordnen, dass der Spannungsabfall an den Enden des Konstantandrahtes kompensiert werden konnte. Dadurch wurde der durch den Widerstand der Zuführungsdrähte mögliche Fehler ausgeschaltet. Der Widerstand ergab sich bei 0° und 25° C übereinstimmend zu 112·89 Ohm.

Die Eichungen gingen folgendermassen vor sich: Gegen Abend wurde der Thermostat unter das Calorimeter gebaut. Infolge des in dem äusseren Glasmantel herrschenden Druckes von etwa 2 mm Kohlensäure vollzog sich der Wärmeaustausch des Kupfers mit dem umgebenden Thermostaten über Nacht ziemlich vollständig. Durch Kühlen der Aktivkohle mit flüssiger Luft wurde die Kohlensäure adsorbiert. Mittels einer Geisslerröhre konnte äusserstes Hochvakuum festgestellt werden. Durch dieses Auspumpen nahm die Temperatur des Kupfers ein wenig ab. Nach ungefähr 2 Stunden waren die dadurch verursachten Störungen des Temperaturganges wieder ziemlich ausgeglichen, so dass mit der Aufnahme der Vorperiode begonnen werden konnte; sie wurde 1 Stunde lang in Intervallen von je 10 Minuten und 10 bis 15 Minuten lang in Intervallen von je 2 Minuten gemessen. Zur Vereinfachung der Ausrechnung der Versuche wurde gewartet, bis Temperaturkonstanz eingetreten war, die sich schliesslich immer einstellte. Dann wurde im geeigneten Moment der Heizstrom geschlossen und die Heizdauer mit einer Stoppuhr bestimmt. Die Stromstärke wurde aus dem gemessenen Spannungsabfall längs eines von dem Heizstrom durchflossenen Normalwiderstands von 0·1 Ohm nach dem Ohmschen Gesetz berechnet. Aus Widerstand, Zeit und Stromstärke konnte der in das Calorimeter hineingeschickte Betrag elektrischer Energie berechnet werden. Die Abkühlungskurve der Nachperiode wurde 40 Minuten lang auch wieder in Intervallen von je 2 Minuten aufgenommen. Die Eichungen wurden mit verschiedenen Energiemengen bei wechselnden Drucken im Calorimeterraum durchgeführt. Die Innendrucke bewegten sich zwischen 0·01 und 2·0 mm Kohlensäure; geringere Drucke bedingten langsameren Wärmeaustausch, grössere einen Energieverbrauch infolge der am Adsorbens auftretenden Entgasungserscheinungen. Die Ergebnisse der Eichversuche sind in folgender Zusammenstellung wiedergegeben. Die in den Rubriken unter 0° bzw. 25° stehenden Zahlen geben die 1 cal entsprechenden Werte in Mikrovolt an.

Die Adsorptionsversuche verliefen ähnlich wie die Eichungen, nur dass an Stelle des Stromschlusses zur entsprechenden Zeit die ge-

Tabelle 2.

Calorimeter mit	0°	25°
Kieselsäuregel	21·44	22·080
	21·32	22·015
	21·19	21·914
	21·33	—
Mittelwerte	21·32 ± 0·05	22·003 ± 0·05
Kohle	22·19	22·725
	22·25	22·653
	—	22·598
Mittelwerte	22·220 ± 0·03	22·658 ± 0·04

messene Menge Kohlensäure durch Öffnen des Hahnes zum Calorimeter in dieses einströmen konnte. Die Anfangs- und Enddrucke bis 4 mm aufwärts wurden mit einem Mac Leodschen Manometer, die höheren mit einem Kathetometer an einem U-förmigen Manometerrohr mit 16 mm weiten Röhren abgelesen. Die Kohlensäure wurde durch thermische Zersetzung von Magnesit in dem Apparat entwickelt und mit Phosphorpentoxyd von etwaigem Wasserdampf befreit. Nach Beendigung eines Versuchs und Entfernung des Thermostaten und der flüssigen Luft wurde das Calorimeter wie bei Magnus und Kälberer[1]) um 180° gedreht, wobei das Adsorbens in die Entgasungsbirne gelangte. Hierin wurde es mit einem elektrischen Ofen im Vakuum entgast. Die Entgasungstemperatur betrug sowohl bei dem Kieselsäuregel als auch bei der gereinigten Kokosnusskohle durchgehend etwa 280°. Eine Veränderung des Adsorptionsvermögens infolge häufigen Entgasens konnte weder bei dem Kieselsäuregel noch bei der Kohle festgestellt werden. Die Versuche wurden mit 20·29 g Kieselsäure bzw. 15·75 g Kohle durchgeführt.

In Tabelle 3 ist ein Versuch in allen Einzelheiten wiedergegeben. Unter Z stehen die Ablesezeiten; e_1 und e_2 geben die gemessene Thermokraft in Mikrovolt an. Zur Elimination etwaiger in den Leitungen auftretender Thermokräfte wurde sie bei zwei verschiedenen Stellungen eines Doppelumschalters gemessen. e_3 ist ein aus e_1 und e_2 gebildeter Mittelwert. Unter d stehen die Unterschiede von e_3 pro 2 Minuten, unter p oben der Anfangsdruck, unten der Gleichgewichtsdruck und unter e die jeweiligen Zimmertemperaturen.

[1]) Magnus und Kälberer, loc. cit.

Tabelle 3.

Z	e_1	e_2	e_3	d	p	$t°$
2·34	18·5					
36		26·2	22·35		268·2 mm	18·9
38	18·5		22·35	0·00	$V_1 = 222{\cdot}5$ cm³	
40		26·2	22·35	0·00		
42	18·5		22·35	0·00		
e_0 44		26·2	**22·35**	0·00		
46	18·5					
48	Gaseinlass					19·0
2·54	616·0					
56		616·1	612·50			
58	601·8		605·52	6·98		
3·00		602·6	598·77	6·75		
02	588·1		592·00	6·77		
04		589·2	585·42	6·58		
06	575·2		578·97	6·45		
08		576·3	572·47	6·50		
10	562·1		566·12	6·35		
12		564·0	559·90	6·22		
e_n 14	549·5		**553·60**	6·30		
16		551·4	547·42	6·18		
18	537·4		541·37	6·05		
20		539·3	535·32	6·05		
22	525·3		529·27	6·05		
e_m 24		527·2	**523·35**	5·92		
26	513·7				6·80 mm	19·2

$V_2 = 222{\cdot}5$
$+ \ 94{\cdot}7$
$317{\cdot}2$ cm³

Die Ausrechnung der Versuche erfolgte wie MAGNUS und KÄLBERER[1]) es angegeben haben. Bei Versuchen mit kleineren Enddrucken konnte infolge des linearen Verlaufs der Abkühlung linear auf den Moment des Gaseinlasses extrapoliert werden. Für den vorstehenden Versuch ergibt sich nach dem von MAGNUS und KÄLBERER angegebenen logarithmischen Extrapolationsverfahren die Abklingungskonstante $K = \frac{2}{m-n} \cdot \frac{e_n - e_m}{e_n + e_m - 2\,e_0} = 0{\cdot}005862$

und

$$\log \varepsilon = \log (e_n - e_0) + 0{\cdot}4343 \cdot (n - \tau)\, K = 2{\cdot}79064.$$

ε gibt den Spannungsabfall an, der gemessen wurde, wenn die Adsorptionswärme momentan im Augenblick des Gaseinlasses frei würde. Durch Division von $\varepsilon = 617{\cdot}5$ Mikrovolt durch den Eichwert für Kohle bei 0° ergibt sich der gemessene Wärmeeffekt $q = 27{\cdot}699$ cal.

[1]) MAGNUS und KÄLBERER, loc. cit.

Nach der allgemeinen Gasgleichung berechnet sich die Anfangsmolzahl n_1 zu 3672·5 Mikromolen, die Endmolzahl n_2 des sich auf Zimmertemperatur befindlichen Teils der Apparatur zu 118·57 Mikromolen und n_3 die Anzahl Mole, die sich auf der Thermostatentemperatur befinden, zu 17·85 Mikromolen. $n_1 - n_2 - n_3$ gibt die adsorbierte Menge $A = 3536{\cdot}1$ Mikromole an. Beim Einsetzen der Volumina in die Gasgleichung wurde das Volumen des einen mit Kohlensäure gefüllten Schenkels des Manometers in Rechnung gesetzt (1 cm Rohr = 2·08 cm³). Das Eigenvolumen des Adsorbens wurde, wie schon oben angegeben, berücksichtigt. Die Wärmeabgabe infolge Abkühlung der $A + n_3$-Mole von 19°, der Zimmertemperatur zur Zeit des Gaseinlasses auf 0°, berechnet sich aus $C_v = 6{\cdot}8$ zu 0·459 cal, um welche die gemessene Wärmemenge zu gross ist. Als Wärmemenge bei der Adsorption von 3536·1 Mikromolen Kohlensäure an Kohle verbleiben demnach 27·34 cal, die auf 1 Mol adsorbiertes Gas umgerechnet, eine Adsorptionswärme von 7732 cal ergeben. Die vergleichsweise durchgeführte lineare Extrapolation des Calorimeterganges ergibt 7710 cal.

Herstellung der Adsorptionsmittel.

1. Herstellung des Kieselsäuregels: Die aus Wasserglas mit konzentrierter Salzsäure ausgefällte Gallerte blieb einige Tage sich selbst überlassen. Nach dem Absitzen wurde dekantiert, mit Wasser nachgespült und die Gallerte schliesslich einem langsamen Trocknungsprozess unterworfen. Das getrocknete Gel wurde mehrere Male mit Königswasser und danach mit destilliertem Wasser so lange ausgekocht, bis in dem abgegossenen Wasser mit Methylorange keine Säure mehr nachgewiesen werden konnte. Nach abermaligem Trocknen wurde es bei 300° entwässert und im Vakuum bei gleichbleibender Temperatur 3 Tage lang bis zu einem Entgasungsdruck von 0·005 mm entgast.

2. Reinigung der Kohle: Die Kokosnusskohle wurde dreimal mit Flusssäure unter Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. Danach wurde sie ähnlich wie das Kieselsäuregel mit konzentrierter Salzsäure und destilliertem Wasser ausgekocht. Der Entgasungsdruck bei 350° betrug nur 0·002 mm. Eine Bestimmung der Glührückstände ergab einen Aschengehalt von weniger als 0·05%.

In den nachstehenden Tabellen 4 bis 7 stehen unter p die gemessenen Gleichgewichtsdrucke, unter A die adsorbierten Mengen in Mikromolen, unter q die gemesenen Wärmeeffekte und unter Q die berechneten molaren Adsorptionswärmen in kleinen Calorien angegeben.

Tabelle 4.

Kohlensäure an Kieselsäuregel bei 0° C.

Nr.	p	A	$\frac{A}{p}$	q	Q
7	0·630	90·79	144·1	0·6692	7371
8	0·800	114·58	143·2	0·8414	7343
9	0·934	132·27	141·7	0·9657	7301
14	1·010	144·71	143·2	1·0544	7290
13	1·300	184·58	142·0	1·3655	7398
16	1·360	191·66	140·9	1·4105	7359
17	1·498	210·70	140·6	1·5472	7343
15	1·609	229·34	142·5	1·6984	7362
10	2·235	316·80	141·7	2·3119	7300
18	5·50	710·00	129·1	5·1610	7270
19	8·70	1120·0	128·7	8·1690	7290
20	18·20	2202·9	121·0	15·750	7150
22	36·40	3974·5	109·1	28·236	7104
21	63·45	6119·2	96·4	43·038	7033
23	92·50	8223·4	88·9	57·535	6997

Tabelle 5.

Kohlensäure an Kieselsäuregel bei 25° C.

Nr.	p	A	$\frac{A}{p}$	q	Q
11	1·350	64·88	48·06	0·451	6958
9	1·599	77·55	48·05	0·541	6980
13	2·430	116·42	47·9	0·807	6936
8	3·250	155·50	47·8	1·079	6942
14	4·746	228·72	48·1	1·589	6950
15	5·18	233·81	45·1	1·623	6942
19	9·15	406·27	44·4	2·813	6925
20	15·20	693·54	45·6	4·772	6882
18	19·15	853·04	44·5	5·780	6800
21	24·40	1102·9	45·2	7·478	6800
17	31·00	1384·7	44·6	9·409	6795
22	41·75	1822·8	43·6	12·347	6773
16	55·90	2340·0	41·08	15·892	6712
23	78·90	3223·7	40·8	21·606	6700
24	122·10	4528·9	37·0	30·196	6670

Tabelle 6.

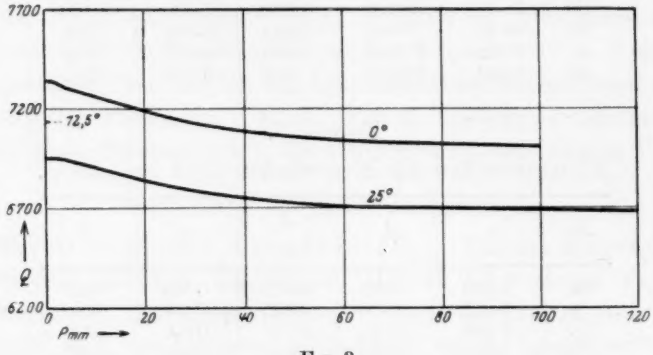
Kohlensäure an gereinigter Kohle bei 0° C.

Nr.	p	A	q	Q
2	0·232	192·02	1·584	8254
3	0·413	328·16	2·689	8194
7	0·742	568·77	4·621	8126
6	1·641	1136·5	9·065	7977
5	2·329	1561·6	12·376	7925
4	6·800	3536·1	27·340	7732

Tabelle 7. Kohlensäure an gereinigter Kohle bei 25° C.

Nr.	p	A	q	Q
6	0·517	129·26	0·996	7710
1	0·867	211·24	1·640	7766
5	1·905	439·89	3·402	7735
2	4·015	899·26	6·796	7558
3	6·300	1351·2	10·157	7517
4	13·300	2502·8	18·604	7434

In den Kurven in Fig. 3 ist der Gleichgewichtsdruck p als Abszisse und Q als Ordinate aufgetragen. In Fig. 4 A als Abszisse und Q als Ordinate. Die Kurven für das Kieselsäuregel und die Kohle weisen keine prinzipiellen Unterschiede auf, so dass ihrer gemeinsamen Be-



F.g. 3.

sprechung keine Schwierigkeiten im Wege stehen. Man kann sich die Kurven in drei Abschnitte zerlegt denken. Der erste umfasst den Geltungsbereich des HENRYschen Gesetzes; die Kurve verläuft dort parallel zur Abszisse, d. h. die Adsorptionswärme ist konstant und vom Gleichgewichtsdruck unabhängig. Im zweiten Abschnitt, bei etwas höheren Enddrucken geht die Kurve in eine lineare Abnahme von Q mit steigendem Druck über, deren Gang bei den höchsten gemessenen Drucken im dritten Abschnitt der Kurve kleiner wird. Die Übergänge der einzelnen Abschnitte sind nicht knickartig, sondern sie verlaufen ganz allmählich. Die Temperaturangaben an den einzelnen Kurven zeigen eine bedeutende Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme. Bei Kieselsäure beträgt die Abnahme der Adsorptionswärme im HENRYschen Gebiet für eine Temperaturerhöhung von 25° rund 400 cal, das sind etwa 4·5% des bei 0° gemessenen Wertes. Für Kohle beträgt die Abnahme unter den gleichen Bedingungen 6·1%.

Bei höheren Drucken innerhalb des linearen Stückes der Kurven sind diese Zahlen etwas kleiner, und zwar betragen sie für Kieselsäure 4·2% und für Kohle 5·3%. Die eingezeichneten Werte von Q für 12·5° sind nicht gemessen, sondern nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung aus den linearen Stücken des HENRYschen Gebietes der 0°- und 25°-Adsorptionsisothermen berechnet.

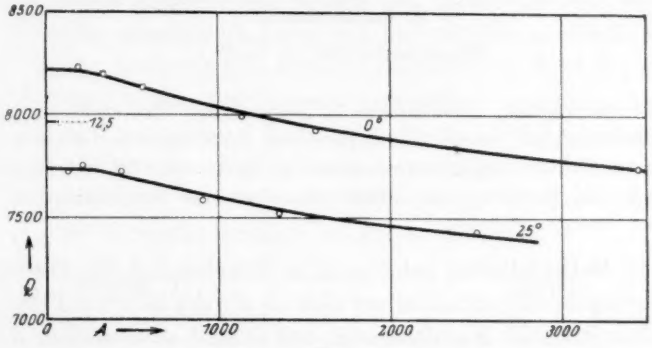


Fig. 4.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein äusserst empfindliches Calorimeter konstruiert, welches erlaubte, die bis jetzt nur rechnerisch ermittelten Werte für die Adsorptionswärme im Gebiet des HENRYschen Gesetzes unmittelbar experimentell zu bestimmen.

2. Die mit Kieselsäuregel und gereinigter Kohle angestellten Versuche ergaben die für den Geltungsbereich des HENRYschen Gesetzes geforderte Konstanz der Adsorptionswärme innerhalb der Versuchsfehler.

3. Die bei verschiedenen Temperaturen mit Kieselsäure und Kohle ausgeführten Versuchsreihen ergaben mit steigender Temperatur eine Abnahme der Adsorptionswärme.

Der Vereinigung von Freunden und Förderern der Universität sei an dieser Stelle für die zum Bau des Calorimeters zur Verfügung gestellten Mittel besonders gedankt; desgleichen der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik für die Überlassung der in der Arbeit erwähnten Apparate und Instrumente.

Frankfurt a. M., Institut f. physikal. Chemie d. Universität.

Die Veresterung der Ameisensäure in Äthylalkohol.

Von

Heinrich Goldschmidt, Helmer Haaland und Ragnar Sommerschild Melbye.

Mitgeteilt von

H. Goldschmidt.

(Eingegangen am 18. 7. 29.)

Die Veresterung der Ameisensäure in Äthylalkohol wird studiert. Die Veresterungsgeschwindigkeit unter Anwendung der Katalysatoren Chlorwasserstoff, Pikrinsäure und Trinitro-*m*-kresol wird gemessen. Weiter wird die Selbstveresterung untersucht und in Beziehung zur Affinitätskonstante der Ameisensäure in äthylalkoholischer Lösung gebracht.

Wie in Methylalkohol geht auch in Äthylakohol die Veresterung der Ameisensäure viel schneller vor sich als die der höheren Fettsäuren. Darum können starke Katalysatoren nur in sehr verdünntem Zustand zur Anwendung kommen, und aus diesem Grunde schon muss für eine grosse Reinheit des Alkohols gesorgt werden, basische Verunreinigungen müssen ebenso entfernt sein, wie Spuren von Wasser. Dies gilt auch, wenn möglich, in noch höherem Grade für die Versuche über Selbstveresterung. Aller Alkohol war durch mehrfache Behandlung mit Aluminiumamalgam entwässert und durch Destillation über Weinsäure von basischen Beimengungen befreit. Wie bei den Methylalkoholversuchen sei zuerst die Esterbildung bei Anwendung von Katalysatoren, und nachher die Selbstveresterung behandelt.

1. Chlorwasserstoff als Katalysator.

Versuche von R. S. Melbye.

Zur Verwendung kam ein Alkohol, der völlig wasserfrei war, und dessen Reinheit sich auch durch das äusserst geringe Eigenleitvermögen $3{\cdot}26 \cdot 10^{-8}$ zu erkennen gab. Bei den *HCl*-Versuchen liess sich ein sehr starkes Fallen der monomolekularen Konstanten erkennen. In Äthylalkohol tritt ja der herabsetzende Einfluss des bei der Veresterung entstehenden Wassers viel stärker hervor als in Methylakohol und um so mehr, je verdünnter der Katalysator ist. Während bei den Methylalkoholversuchen mit *HCl* die Gleichung

$$K = \frac{1}{t}\left[(a+r)\ln\frac{a}{a-x} - x\right]$$

mit ein und demselben $r = 0{\cdot}21$ benutzt werden kann, selbst wenn die Konzentration des Katalysators stark variiert, muss man bei Äthylalkohol je nach der Konzentration des Katalysators,, mit verschiedenen Werten von r rechnen. Bei 0·1 norm. *HCl* ist für r 0·15 einzusetzen, je geringer die Katalysatorkonzentration wird, muss ein immer kleineres r gewählt werden. Bei den schwächsten Konzentrationen, wie z. B. hier, muss man $r = 0{\cdot}08$ setzen, ein Wert, der von dem theoretisch für völlig dissoziierte Lösungen berechneten $r = 0{\cdot}058$ wenig abweicht. Es sei übrigens hier bemerkt, dass dieser Wert für r, der von H. Goldschmidt aus Leitfähigkeitsversuchen abgeleitet ist, neuerdings von L. Thomas und E. Marum durch Leitfähigkeitsmessungen in extrem verdünnten *HCl*-Lösungen bestätigt worden ist. Die Titrationen geschahen mit 0·1 norm. Ammoniak, Indikator Bromkresolpurpur. Alle Versuche wurden bei 25° ausgeführt.

Tabelle 1.

$a = 0{\cdot}0989$. $c = 0{\cdot}001$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·15	8·08	0·585	0·120
0·4	6·10	0·525	0·121
0·8	4·22	0·462	0·120
1·6	2·20	0·408	0·120
$k_0 = 0{\cdot}650$		Mittel:	0·120

Tabelle 2.

$a = 0{\cdot}102$. $c = 0{\cdot}002$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·1	7·87	1·126	0·239
0·2	6·37	1·022	0·237
0·4	4·43	0·905	0·237
0·7	2·76	0·811	0·234
$k_0 = 1{\cdot}287$		Mittel:	0·237

Tabelle 3.

$a = 0{\cdot}1025$. $c = 0{\cdot}005$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·05	7·56	2·644	0·573
0·15	4·70	2·257	0·579
0·25	3·18	2·033	0·572
0·40	1·84	1·865	0·573
$k_0 = 3{\cdot}117$		Mittel:	0·574

Für $\mathfrak{K}_0$, die Geschwindigkeitskonstante (G.K.) für die H-Ionenkonzentration 1, ergeben sich die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte.

Tabelle 4.

c	a	k	$\mathfrak{K}_0$
0·001	0·001	0·650	650
0·002	0·002	1·287	646
0·005	0·005	3·117	623
		Mittel:	640

Hier ist die Ionenkonzentration gleich der *HCl*-Konzentration gerechnet. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass der Gang von k_0 darauf deuten könnte, dass die Dissoziation des Chlorwasserstoffs wenigstens bei der Konzentration 0·005 norm. nicht mehr ganz vollständig ist.

2. Pikrinsäure als Katalysator.

Versuche von Helmer Haaland.

Auch hier, wie bei allen übrigen Versuchen, wurden die Titrationen mit $^1/_{10}$ norm. Ammoniak vorgenommen, als Indicator diente bei diesen und den Versuchen mit Trinitrokresol Bromthymolblau.

Die Berechnung von K erfolgte wieder nach der oben gegebenen Gleichung. Für r wurde bei den Pikrinsäure- und ebenso bei den Trinitro-*m*-kresolversuchen 0·15 eingesetzt. k_0, die für die Zeit 0 extrapolierte Konstante der monomolekularen Reaktion, wurde durch Division von K durch $0{\cdot}15 \cdot 2{\cdot}0326$ gefunden.

Tabelle 5.

$a = 0{\cdot}1025$. $c = 0{\cdot}05$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·05	7·85	2·317	0·867
0·15	4·90	2·136	0·886
0·25	3·23	2·006	0·886
0·403	1·79	1·880	0·883

$k_0 = 2{\cdot}551$ Mittel: 0·881

Tabelle 6.

$a = 0{\cdot}1044$. $c = 0{\cdot}05$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·05	7·99	2·323	0·871
0·106	6·16	2·161	0·862
0·2	4·17	1·993	0·854
0·3	2·69	1·963	0·892

$k_0 = 2{\cdot}519$ Mittel: 0·870

Tabelle 7.

$a = 0{\cdot}1045$. $c = 0{\cdot}025$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·075	8·07	1·497	0·560
0·15	6·45	1·397	0·592
0·35	3·63	1·312	0·574
0·5	2·45	1·260	0·578

$k_0 = 1{\cdot}668$ Mittel: 0·576

Tabelle 8.

$a = 0{\cdot}1039$. $c = 0{\cdot}025$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·075	8·05	1·477	0·552
0·153	6·30	1·420	0·563
0·35	3·62	1·306	0·571
0·5	2·56	1·217	0·555

$k_0 = 1{\cdot}621$ Mittel: 0·560

Tabelle 9.

$a = 0{\cdot}1021$. $c = 0{\cdot}0125$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·1	8·19	0·958	0·354
0·304	5·56	0·868	0·351
0·503	3·80	0·853	0·368
0·8	2·31	0·794	0·362

$k_0 = 1{\cdot}039$ Mittel: 0·359

Tabelle 10.

$a = 0{\cdot}1044$. $c = 0{\cdot}0125$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·106	8·21	0·985	0·366
0·303	5·63	0·885	3·60
0·5	3·89	0·858	0·371
0·8	2·30	0·821	0·379

$k_0 = 1{\cdot}058$ Mittel: 0·369

Um $\mathfrak{K}_0$ aus den G.K. zu berechnen, müssen die Dissoziationsgrade der angewandten Pikrinsäurekonzentrationen bekannt sein. Durch die Arbeiten von THOMAS und MARUM sind die λ_∞-Werte für eine Reihe von Säuren in Äthylakohol so genau wie möglich bei ganz extremen Verdünnungen bestimmt worden. Statt der früher benutzten λ_∞', die mit Hilfe von KOHLRAUSCHS $\sqrt[3]{\ }$-Formel extrapoliert waren, werden nun die neuen, etwas niedrigeren Werte benutzt. Für Pikrinsäure wurde nun $\lambda_\infty = 87{\cdot}5$ gefunden, während früher mit der Zahl 93 gerechnet wurde. Die nach BJERRUM berechneten Dissoziationsgrade α finden sich in Tabelle 11 unter α aufgeführt. Für k_0 sind die Mittelwerte eingesetzt.

Tabelle 11. $\mathfrak{K}_0$ aus den Pikrinsäureversuchen.

c	α	k_0	$\mathfrak{K}_0$
0·05	0·0821	2·535	617
0·025	0·1043	1·645	631
0·0125	0·1340	1·049	626
		Mittel:	625

3. Trinitro-*m*-Kresol als Katalysator.

Versuche von H. HAALAND.

Tabelle 12.

$a = 0{\cdot}1037$. $c = 0{\cdot}05$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·1	8·65	0·788	0·288
0·25	6·67	0·767	0·299
0·45	4·92	0·720	0·299
0·65	3·66	0·696	0·303
$k_0 = 0{\cdot}860$		Mittel:	0·297

Tabelle 13.

$a = 0{\cdot}1019$. $c = 0{\cdot}05$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·1014	8·50	0·777	0·284
0·25	6·65	0·741	0·288
0·45	4·86	0·715	0·296
0·651	3·59	0·696	0·302
$k_0 = 0{\cdot}848$		Mittel:	0·293

Tabelle 14.

$a = 0{\cdot}1045$. $c = 0{\cdot}025$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·15	8·69	0·534	0·195
0·35	6·94	0·508	0·197
0·7	4·84	0·478	0·199
1·0	3·60	0·463	0·202
$k_0 = 0{\cdot}573$		Mittel:	0·198

Tabelle 15.

$a = 0{\cdot}1022$. $c = 0{\cdot}025$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·15	8·51	0·530	0·193
0·35	6·75	0·515	0·199
0·7	4·68	0·485	0·202
1·0	3·49	0·467	0·203
$k_0 = 0{\cdot}576$		Mittel:	0·199

Tabelle 16.

$a = 0{\cdot}1015$. $c = 0{\cdot}0125$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·25	8·24	0·362	0·133
0·65	6·08	0·342	0·135
1·1	4·51	0·320	0·134
1·7	3·08	0·305	0·134

$k_0 = 0{\cdot}388$ Mittel: 0·134

Tabelle 17.

$a = 0{\cdot}1015$. $c = 0{\cdot}0125$ norm.

t	$a-x$	k	K
0·25	8·23	0·364	0·134
0·65	6·08	0·342	0·135
1·1	4·50	0·321	0·134
1·7	3·07	0·306	0·135

$k_0 = 0{\cdot}391$ Mittel: 0·135

Die Berechnung von α nach BJERRUMS Vorgang wurde unter Anwendung des neuen λ_∞, 85·7, ausgeführt. Die α-Werte finden sich in Tabelle 18.

Tabelle 18.

Berechnung von $\mathfrak{K}_0$ aus den Trinitrokresolversuchen.

c	α	k_0	$\mathfrak{K}_0$
0·05	0·0267	0·854	639
0·025	0·0361	0·575	626
0·0125	0·04885	0·135	640

Mittel: 635

Es liegen auch eine Reihe älterer Versuche vor mit Trichlorbuttersäure und mit sym. Trinitrobenzoesäure als Katalysatoren. Sie geben für $\mathfrak{K}_0$-Werte zwischen 625 und 657. Ameisensäure verhielt sich demnach bei der Veresterung in Äthylalkohol normal im Gegensatz zu den höheren Fettsäuren und Phenylessigsäure, die bei Anwendung schwacher Säuren als Katalysatoren viel höhere $\mathfrak{K}_0$-Werte geben als z. B. mit Pikrinsäure oder Trinitro-*m*-kresol[1]).

4. Die Selbstveresterung der Ameisensäure in Äthylalkohol.

Versuche von R. S. MELBYE.

Aus den Versuchen mit den drei Katalysatoren Chlorwasserstoff, Pikrinsäure und Trinitro-*m*-kresol lässt sich schliessen, dass die Veresterungsgeschwindigkeit in Äthylalkohol ebenso wie in Methylalkohol proportional der H-Ionenkonzentration ist. Für die H-Ionenkonzentration 1 ist die G.K. $\mathfrak{K}_0$ im Mittel aus allen Versuchen 633.

Bei der Selbstveresterung in methylakoholischer Lösung zeigte es sich, dass die Veresterungsgeschwindigkeit sehr nahe dem Produkte von $\mathfrak{K}_0$ mit der H-Ionenkonzentration gleichkam, die der Dissoziation der Ameisensäure in Methylalkohol entsprach. $\mathfrak{K}_0$, wie es aus den Versuchen

[1]) Homogeneous Catalysis. A general Discussion held by The Faraday Society. September 1928, S. 662.

mit Katalysatoren gefunden war, musste selbstverständlich mit 2·3026 multipliziert werden, da der mit Hilfe der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechnete Wert auf gemeine Logarithmen bezogen ist.

Um für die Äthylalkoholversuche eine derartige Berechnung ausführen zu können, musste man die Affinitätskonstante der Ameisensäure in Äthylalkohol kennen. Diese ist schon früher[1]) bestimmt worden, und zwar zu $7{\cdot}12 \cdot 10^{-10}$. Dieser Wert wurde durch Messung der Leitfähigkeit von Ameisensäure in einem 3 norm. Wasser enthaltenden Alkohol gefunden, woraus dann die Affinitätskonstante für wasserfreien Alkohol berechnet wurde. Da die Umrechnung auf wasserfreies Lösungsmittel einen empirisch gefundenen Faktor benutzt, so ist es vielleicht sicherer, die Affinitätskonstante mit Hilfe der aminolytischen Konstante für das System Ameisensäure—Anilin zu berechnen. Die aminolytische Konstante für dieses System ist[2]) 56·6. Da nun K_B, die Affinitätskonstante für Anilin, in Äthylalkohol im Mittel aus vielen Versuchen zu $2 \cdot 10^{-6}$ gefunden wurde, so folgt nach der Formel

$$K_S = \frac{2 \cdot 10^{-6}}{56{\cdot}6^2} = 6{\cdot}24 \cdot 10^{-10}.$$

Die Versuche über Geschwindigkeit der Selbstveresterung ergaben wieder, dass die G.K. nach der Formel für bimolekulare Reaktionen berechnet, um so grösser ausfällt, je kleiner die Konzentration der Ameisensäure gewählt ist. Die „Konstanten" zeigen hier in allen Fällen einen starken Gang nach unten, was mit dem stärkeren Einfluss des Wassers in Äthylalkohollösungen zusammenhängt. Die Anfangskonstante, die der Reaktion in völlig wasserfreiem Alkohol entspricht, wurde durch graphische Extrapolation gefunden. Bei den Titrationen wurde Bromkresolpurpur als Indikator angewandt. Der zu den Selbstveresterungsversuchen benutzte Alkohol war derselbe, der bei den Versuchen mit Chlorwasserstoff zur Anwendung kam (Eigenleitfähigkeit $3{\cdot}26 \cdot 10^{-8}$).

Tabelle 19. $a = 0{\cdot}1057$.

t	$a - x$	k
40	7·31	0·1055
65	6·44	0·0933
85·8	5·95	0·0856
137·5	5·05	0·0752
	$k_0 = 0{\cdot}114$	

Tabelle 20. $a = 0{\cdot}2060$.

t	$a - x$	k
14	17·21	0·0683
40·7	13·42	0·0638
65	12·17	0·0517
85·5	11·07	0·0489
137	9·27	0·0433
	$k_0 = 0{\cdot}076$	

[1]) Z. physikal. Chem. **99**, 144. 1921.

[2]) Loc. cit., S. 137.

Tabelle 21. $a = 0{\cdot}507$. $5\,cm^3 = 25{\cdot}35\,cm^3$ $^1/_{10}$ norm. NH_3.

t	$a-x$	k
13·5	18·46	0·0545
39·5	13·9	0·0461
47·1	12·27	0·0446
65·0	10·55	0·0426
85·1	9·23	0·0405
137·0	7·03	0·0375

$k_0 = 0{\cdot}059$

Berechnet man aus diesen k_0-Werten durch Division durch den Dissoziationsgrad der Ameisensäure α, die G.K. für die H-Ionenkonzentration 1, so findet man die in Tabelle 22 enthaltenen Werte für $\mathfrak{K}_0$. α, der Dissoziationsgrad, wurde mittels der Gleichung

$$\alpha = \sqrt{\frac{6{\cdot}24 \cdot 10^{-10}}{a}}$$

gefunden.

Tabelle 22.

$\mathfrak{K}_0$ berechnet aus den Selbstveresterungsversuchen.

a	$\alpha \cdot 10^5$	k_0	$\mathfrak{K}_0$
0·1057	7·68	0·114	1480
0·206	5·50	0·076	1380
0·507	3·51	0·059	1680

Aus den Versuchen mit Katalysytoren ergab sich 633, was multipliziert mit 2·3026 1460 gibt.

Wie bei den entsprechenden Versuchen in Methylalkohol zeigt es sich auch hier, dass die Annahme, dass das von der Ameisensäure abdissoziierte Wasserstoffion bzw. das Komplexion $(C_2H_6O, H)^{\cdot}$ mit der undissoziierten Ameisensäure reagiere in gleicher Weise wie das Wasserstoffion der Katalysatoren, eine Bestätigung findet. Ob dies der einzige Weg ist, auf dem die Selbstveresterung vor sich geht, lässt sich hier ebensowenig sagen wie bei den Methylalkoholversuchen. Auch hier ist das Ansteigen des $\mathfrak{K}_0$-Wertes über den theoretischen bei Anwendung grösserer Konzentrationen bemerkbar (vgl. Tabelle 21). Und auch bei der Veresterung in Äthylalkohol kommt man durch Zusatz von Formiaten zu einem Endwert der Veresterungskonstante, der durch Mehrzusatz an Formiat nicht mehr weiter herabgedrückt wird. Hier liegen nicht so stark variierte Versuche vor, wie in der Methylalkoholarbeit, aber immerhin sieht man aus den Versuchsreihen,

die übrigens zum Teil schon vor zwei Dezennien ausgeführt wurden, dass ein Minimalwert erreicht wird. Zum Teil wurde dabei Ammoniumformiat, zum Teil Natriumformiat verwandt. Bei der Titration wurde $^1/_{10}$ norm. Ammoniak mit einer gereinigten Lackmuslösung als Indicator gebraucht.

Tabelle 23.

$a = 0{\cdot}523$. $NH_4CHO_2 = 0{\cdot}253$.

t	$a-x$	k
20	24·97	0·0045
47	23·52	0·0046
90	21·6	0·0045
161·5	18·85	0·0046
264	16·45	0·0043
		Mittel: 0·0045

Tabelle 24.

$a = 0{\cdot}535$. $NH_4CHO_2 = 0{\cdot}505$.

t	$a-x$	k
19·7	25·2	0·0058
64	22·5	0·0055
119	19·95	0·0057
167	17·95	0·0055
330·7	13·62	0·0055
736	8·85	0·0051
		Mittel: 0·0055

Tabelle 25.

$a = 0{\cdot}269$. $NH_4CHO_2 = 0{\cdot}505$.

t	$a-x$	k
40	12·72	0·0063
67	12·25	0·0054
115	11·57	0·0052
160	10·75	0·0058
263	9·8	0·0053
663·5	7·1	0·0050
		Mittel: 0·0053

Tabelle 26.

$a = 0{\cdot}379$. $NaCHO_2 = 0{\cdot}025$.

t	$a-x$	k
47·5	17·6	0·0043
69·7	16·8	0·0049
119·6	10·52	0·0049
215·8	13·62	0·0048
382·6	11·65	0·0043
672	9·4	0·0040
1131·3	6·82	0·0042
		Mittel: 0·0045

Der Vergleich von Tabelle 26 und 23 zeigt, dass eine Veränderung des Salzzusatzes von 0·025 auf das Zehnfache keinen merklichen Einfluss auf die G.K. ausübt. Der Wert 0·0045 entspricht dem bei den Methylalkoholversuchen gefundenen Endwert 0·009, und es ist wohl kein Zufall, dass das Verhältnis dieser beiden Endwerte ungefähr dasselbe ist wie das der G.K. bei der *H*-Ionkatalyse (633 zu 1420). Bei noch höherem Salzzusatz erfogt sogar eine Steigerung der G.K. (Salzwirkung).

Dass bei der Selbstveresterung neben der *H*-Ionenkatalyse noch ein andrer Einfluss vorhanden ist, tritt bei der Veresterung der Ameisensäure in Methyl- und Äthylalkohol verhältnissmässig nur wenig hervor, die anderen Säuren mit merklicher Selbstveresterung aber, wie Di- und Trichloressigsäure zeigen namentlich bei der Selbstveresterung in höheren Alkoholen ein Verhalten, das auf eine sehr starke Zurückdrängung der

Tabelle 21. $a = 0{\cdot}507$. $5\ cm^3 = 25{\cdot}35\ cm^3$ $^1/_{10}$ norm. NH_3.

t	$a-x$	k
13·5	18·46	0·0545
39·5	13·9	0·0461
47·1	12·27	0·0446
65·0	10·55	0·0426
85·1	9·23	0·0405
137·0	7·03	0·0375

$k_0 = 0{\cdot}059$

Berechnet man aus diesen k_0-Werten durch Division durch den Dissoziationsgrad der Ameisensäure α, die G.K. für die H-Ionenkonzentration 1, so findet man die in Tabelle 22 enthaltenen Werte für $\mathfrak{K}_0$. α, der Dissoziationsgrad, wurde mittels der Gleichung

$$\alpha = \sqrt{\frac{6{\cdot}24 \cdot 10^{-10}}{a}}$$

gefunden.

Tabelle 22.

$\mathfrak{K}_0$ berechnet aus den Selbstveresterungsversuchen.

a	$\alpha \cdot 10^5$	k_0	$\mathfrak{K}_0$
0·1057	7·68	0·114	1480
0·206	5·50	0·076	1380
0·507	3·51	0·059	1680

Aus den Versuchen mit Katalysytoren ergab sich 633, was multipliziert mit 2·3026 1460 gibt.

Wie bei den entsprechenden Versuchen in Methylalkohol zeigt es sich auch hier, dass die Annahme, dass das von der Ameisensäure abdissoziierte Wasserstoffion bzw. das Komplexion $(C_2H_6O, H)^{\cdot}$ mit der undissoziierten Ameisensäure reagiere in gleicher Weise wie das Wasserstoffion der Katalysatoren, eine Bestätigung findet. Ob dies der einzige Weg ist, auf dem die Selbstveresterung vor sich geht, lässt sich hier ebensowenig sagen wie bei den Methylalkoholversuchen. Auch hier ist das Ansteigen des $\mathfrak{K}_0$-Wertes über den theoretischen bei Anwendung grösserer Konzentrationen bemerkbar (vgl. Tabelle 21). Und auch bei der Veresterung in Äthylalkohol kommt man durch Zusatz von Formiaten zu einem Endwert der Veresterungskonstante, der durch Mehrzusatz an Formiat nicht mehr weiter herabgedrückt wird. Hier liegen nicht so stark variierte Versuche vor, wie in der Methylalkoholarbeit, aber immerhin sieht man aus den Versuchsreihen,

die übrigens zum Teil schon vor zwei Dezennien ausgeführt wurden, dass ein Minimalwert erreicht wird. Zum Teil wurde dabei Ammoniumformiat, zum Teil Natriumformiat verwandt. Bei der Titration wurde $^1/_{10}$ norm. Ammoniak mit einer gereinigten Lackmuslösung als Indicator gebraucht.

Tabelle 23.

$a = 0{\cdot}523$. $NH_4CHO_2 = 0{\cdot}253$.

t	$a-x$	k
20	24·97	0·0045
47	23·52	0·0046
90	21·6	0·0045
161·5	18·85	0·0046
264	16·45	0·0043
	Mittel:	0·0045

Tabelle 24.

$a = 0{\cdot}535$. $NH_4CHO_2 = 0{\cdot}505$.

t	$a-x$	k
19·7	25·2	0·0058
64	22·5	0·0055
119	19·95	0·0057
167	17·95	0·0055
330·7	13·62	0·0055
736	8·85	0·0051
	Mittel:	0·0055

Tabelle 25.

$a = 0{\cdot}269$. $NH_4CHO_2 = 0{\cdot}505$.

t	$a-x$	k
40	12·72	0·0063
67	12·25	0·0054
115	11·57	0·0052
160	10·75	0·0058
263	9·8	0·0053
663·5	7·1	0·0050
	Mittel:	0·0053

Tabelle 26.

$a = 0{\cdot}379$. $NaCHO_2 = 0{\cdot}025$.

t	$a-x$	k
47·5	17·6	0·0043
69·7	16·8	0·0049
119·6	10·52	0·0049
215·8	13·62	0·0048
382·6	11·65	0·0043
672	9·4	0·0040
1131·3	6·82	0·0042
	Mittel:	0·0045

Der Vergleich von Tabelle 26 und 23 zeigt, dass eine Veränderung des Salzzusatzes von 0·025 auf das Zehnfache keinen merklichen Einfluss auf die G.K. ausübt. Der Wert 0·0045 entspricht dem bei den Methylalkoholversuchen gefundenen Endwert 0·009, und es ist wohl kein Zufall, dass das Verhältnis dieser beiden Endwerte ungefähr dasselbe ist wie das der G.K. bei der *H*-Ionkatalyse (633 zu 1420). Bei noch höherem Salzzusatz erfogt sogar eine Steigerung der G.K. (Salzwirkung).

Dass bei der Selbstveresterung neben der *H*-Ionenkatalyse noch ein andrer Einfluss vorhanden ist, tritt bei der Veresterung der Ameisensäure in Methyl- und Äthylalkohol verhältnissmässig nur wenig hervor, die anderen Säuren mit merklicher Selbstveresterung aber, wie Di- und Trichloressigsäure zeigen namentlich bei der Selbstveresterung in höheren Alkoholen ein Verhalten, das auf eine sehr starke Zurückdrängung der

H-Ionenkatalyse deutet. Ebenso möchte ich auf das analoge Verhalten von organischen Säuren in Basenlösung hinweisen, die, wie ich gefunden habe[1]), bei der Anilidbildung sich reaktionskinetisch ebenso verhalten, wie etwa Trichloressigsäure in Äthylalkohol. Die Anilidbildung erfolgt gleichfalls als bimolekulare Reaktion und die G.K. ist von der Konzentration der Säure so gut wie unabhängig.

Wie ich schon vor 33 Jahren hervorgehoben habe[2]), hat man es in allen diesen Fällen mit einer Autokatalyse zu tun. In manchen beruht sie darauf, dass der reagierende Stoff *H*-Ionen liefert, die als Katalysator wirken. In andern muss entweder neben der *H*-Ionenkatalyse oder auch statt derselben ein andrer aus dem reagierenden Stoff entstehender Katalysator wirken, möglicherweise die undissoziierte Verbindung der reagierenden Säure mit dem Lösungsmittel.

Zusammenfassung.

1. Die Veresterungsgeschwindigkeit von Ameisensäure in äthylalkoholischer Lösung wurde mit 0·001, 0·002 und 0·005 norm. Chlorwasserstoff als Katalysator gemessen.

2. Die Veresterung mit Pikrinsäure als Katalysator wurde gemessen (Pikrinsäurekonzentration 0·05, 0·025 und 0·0125).

3. Analoge Versuche wurden mit Trinitro-*m*-kresol als Katalysator ausgeführt.

4. Alle diese Versuche zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentrationen der *H*-Ionen proportional ist. Im Durchschnitt aus allen Versuchen wurde $\mathfrak{K}_0$, die G.K., für die *H*-Ionenkonzentration 1 zu 633 gefunden.

5. Bei der Selbstveresterung der Ameisensäure in Äthylalkohol wurde in guter Annäherung Proportionalität gefunden zwischen Veresterungsgeschwindigkeit und der Konzentration der *H*-Ionen, die die Ameisensäure selbst liefert (Autokatalyse).

6. Zusatz eines Formiats zur Ameisensäurelösung verlangsamt die Veresterung in hohem Grade. Salzzusätze von den Normalitäten 0·025 bis 0·25 bewirkten dieselbe Verlangsamung. Grössere Salzzusätze wirkten etwas beschleunigend.

[1]) Z. physikal. Chem. **24**, 353. 1897. Berl. Ber. **39**, 97. 1906. [2]) Berl. Ber. **29**, 2208. 1896.

Oslo, Chemisches Universitätslaboratorium.
Juli 1929.

Untersuchungen über die Chinhydronelektroden.

Von

A. E. Brodsky und F. I. Trachtenberg.

(Eingegangen am 4. 7. 29.)

Es wird die Theorie der Chinon-Chinhydron- und Hydrochinon-Chinhydron-Ketten entwickelt. Die Messungen in Wasser und wässrigen Alkoholen bestätigen die gefundenen Formeln.

Die Chinhydronelektroden sind ein vorzügliches Beispiel von Oxydations-Reduktionsreaktionen, welches besonders geeignet ist, auf leichte Weise und genau die Folgerungen der osmotischen Theorie der galvanischen Ketten und der Thermodynamik auf diese Vorgänge in Wasser und in anderen Lösungsmitteln zu prüfen.

Eine Näherungstheorie dieser Elektroden wurde zuerst von Haber und Russ[1]) und später von Billmann[2]) entwickelt. Ihre Thermodynamik ist von Conant und Fieser[3]) und von Schreiner[4]) behandelt worden. Von der reichen Literatur, betreffend die Chinhydronelektroden[5]) seien hier nur die wenigen Messungen, welche in nichtwässerigen Lösungen durchgeführt waren, erwähnt. In Äthylalkohol haben diese Elektroden Larsson[6]), Conant und Fieser[7]) und Billmann und Katagiri[8]) studiert; in Methylalkohol Ebert[9]) und in Aceton Cray und Westrip[10]), Pring[11]) und Lund[12]).

An dieser Stelle wird eine ausführliche Theorie der verschiedenen Chinhydronelektroden entwickelt und in Wasser und methyl- bzw. äthylalkoholischen Lösungen geprüft.

---

[1]) F. Haber und R. Russ, Z. physikal. Chem. **47**, 257. 1904. [2]) E. Billmann, Ann. Chim. Phys. (9) **15**, 109. 1921. E. Billmann und H. Lund, Ann. Chim. Phys. **16**, 321. 1921. [3]) J. Conant und L. F. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2480. 1922. **45**, 2194. 1923. J. Conant, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 293. 1927. [4]) E. Schreiner, Z. physikal. Chem. **117**, 57. 1924. [5]) Siehe W. M. Clark, The Determination of Hydrogen Ions, 3. ed. 1928. E. Billmann, Bull. Soc. chim. France (4) **41**, 213. 1927 usw. [6]) E. Larsson, Diss. Lund 1924. [7]) J. Conant und L. F. Fieser, loc. cit. [8]) E. Billmann und H. Katagiri, Biochem. Journ. **21**, 441. 1927. [9]) L. Ebert, Berl. Ber. **58**, 175. 1925. [10]) F. M. Cray und G. M. Westrip, Trans. Faraday Soc. **21**, 326. 1925. [11]) J. N. Pring, Trans. Faraday Soc. **19**, 705. 1925. [12]) H. Lund, Diss. 1926.

I. Die Theorie der Chinhydronelektroden[1]).

In den Chinhydronelektroden spielen sich die Vorgänge ab:

$$\begin{aligned} C_6H_4O_2 + H_2 &= C_6H_4(OH)_2 \\ H_2 &= 2H^{\cdot} + 2\ominus \\ \hline C_6H_4O_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus &= C_6H_4(OH)_2 \end{aligned}$$

Das Potential ist durch die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} e &= e_0 + \frac{RT}{F}\left(\sum_1 \frac{1}{n}\ln(\mathrm{Oxyd}_1) - \sum_1 \frac{1}{n}\ln(\mathrm{Red}_1)\right) \\ &= e_0 - \frac{RT}{2F}\ln\frac{\zeta}{x(H^{\cdot})^2} = e_0 - \frac{RT}{F}\cdot p_H - \frac{RT}{2F}\ln\frac{\zeta}{x} \end{aligned}\right| \quad (1)$$

definiert [ζ = die Konzentration der Hydrochinonmolekeln (Red) x = die des Chinon (Oxyd_1) und ($H^{\cdot}$) = des Wasserstoffions (Oxyd_2)]. Es muss noch die Dissoziation des Hydrochinons in Lösung berücksichtigt werden. Wenn ζ' die Konzentration des $C_6H_4O_2H'$ und ζ'' die des $C_6H_4O_2''$, so ist für das Dissoziationsgleichgewicht und für die Gesamtkonzentration von Hydrochinon (Γ):

$$\zeta' \cdot (H^{\cdot}) = k_1 \cdot \zeta; \quad \zeta'' \cdot (H^{\cdot}) = k_2 \cdot \zeta'; \quad \Gamma = \zeta + \zeta' + \zeta''. \quad (2)$$

(k_1 und k_2 die Konstanten der beiden Dissoziationsstufen von Hydrochinon).

Die gemeinsame Lösung dieser drei Gleichungen ergibt:

$$\zeta = \frac{1}{\beta}\cdot\Gamma, \quad \text{wo } \beta = 1 + \frac{k_1}{(H^{\cdot})} + \frac{k_1 k_2}{(H^{\cdot})^2}; \quad \zeta = \frac{RT}{2F}\ln\beta, \quad (3)$$

indem durch r das Korrektionsglied, welches die Dissoziation des Hydrochinons berücksichtigt, bezeichnet wird. Durch Einsetzen in (1) bekommt man:

$$e = e_0 - \frac{RT}{F}p_H - \frac{RT}{2F}\ln\frac{\Gamma}{x} + r. \quad (4)$$

Es werden die in der Lösung gegebenen Mengen des Hydrochinons, Chinons und Chinhydrons durch Δ_ζ, Δ_x und Δ_q bezeichnet. Die durch Zersetzung von Chinhydron gebildete Menge des Hydrochinons (pro Liter) wird durch ζ_0 bezeichnet[2]). Es ist also:

$$\Gamma = \Delta_\zeta + \zeta_0; \quad x = \Delta_x + \zeta_0; \quad q = \Delta_q = \zeta_0.$$

---

[1]) Ausführlicher ist die Theorie in der Arbeit eines von uns gegeben (Ber. d. Forsch.-Inst. f. physikal. Chem. in Dnepropetrowsk **2**, 85. 1929, deutsch). [2]) Entsprechend die zur Bildung von Chinhydron gegangene Hydrochinonmenge durch $-\zeta_0$.

Für das Gleichgewicht: $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$ ist:

$$\left.\begin{aligned} &\zeta \cdot x = q \cdot K \quad \text{oder} \quad \Gamma \cdot x = q \cdot \beta \cdot K = q \cdot K_1 \\ &\text{und} \quad (\Delta_\zeta + \zeta_0)(\Delta_x + \zeta_0) = (\Delta_q - \zeta_0) \cdot K_1, \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

wo K die Dissoziationskonstante des Chinhydrons und $K_1 = K \cdot \beta$ sind. Aus der letzten Beziehung ist ζ_0 zu finden und in (4) einzusetzen:

$$\left.\begin{aligned} &e = e_0 - \frac{RT}{F} p_H - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\Delta_\zeta + \zeta_0}{\Delta_x + \zeta_0} + r \\ &\text{mit} \quad 2\zeta_0 = \sqrt{(\Delta_\zeta - \Delta_x + K_1)^2 - 4\Delta_\zeta \Delta_x + 4K_1\Delta_q} - \Delta_\zeta - \Delta_x - K_1. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

In dieser Gleichung treten nur direkt bestimmbare Grössen vor. Man kann sie gleich durch eine Näherung, welche bei genügend grossen ($H^\cdot$) gilt, für welche überhaupt nur die Chinhydronelektroden anwendbar sind, vereinfachen. Wir lassen nämlich die kleine Menge von Chinhydron ausser acht, welche undissoziiert geblieben ist[1]), und setzen also $\Delta_q = \zeta_0$. Im folgenden ist nur diese Näherung berücksichtigt, es ist aber leicht, bei Gelegenheit sie durch genaue Formeln an Hand von (6) zu ersetzen. Als zweite Näherung (gültig bis etwa $p_H = 7$ bis 8) kann man die Dissoziation des Hydrochinons unberücksichtigt lassen und $k_1 = k_2 = 0$; $\beta = 1$ und $r = 0$ setzen.

Gewöhnlich ist die Lösung durch ein oder zwei der Komponenten gesättigt. Dann müssen statt: Δ_ζ, Δ_x und Δ_q die entsprechenden Löslichkeiten in der betreffenden Lösung — L_ζ, L_x und L_q — eingesetzt werden. Viel handlicher ist sie durch die Löslichkeiten in dem reinen Lösungsmittel: L_ζ^0, L_x^0 und L_q^0 zu ersetzen[2]). Um es zu erreichen, muss berücksichtigt werden, dass in den gesättigten Lösungen die Aktivitäten (in diesem Falle den Konzentrationen praktisch identisch) des gesättigten Stoffes, unabhängig von Beimischungen, konstant, also:

$$\left.\begin{aligned} L_q - \zeta_0 &= L_q^0 - \zeta_0' && \text{für Chinhydron} \\ L_x + \zeta_0 &= L_x^0 && \text{„ Hydrochinon} \\ L_\zeta + \zeta_0 &= L_\zeta^0 \frac{K_1}{K_1'} \approx L_\zeta^0 && \text{„ Chinon} \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

wo die gestrichelten Grössen sich auf das reine Lösungsmittel be-

[1]) S. P. L. Sörensen, M. Sörensen und K. Linderström-Lang (C. r. 14, Nr. 14, 17. 1921) fanden bei 18° den Dissoziationsgrad von Chinhydron in Wasser zu etwa 95%. [2]) Genauer gesagt, in dem Lösungsmittel mit den Beimischungen, welche das bestimmte p_H feststellen.

ziehen. Dazu kommt noch die Dissoziationsgleichung des Chinhydrons in demselben Lösungsmittel:

$$(\zeta_0')^2 = K_1'(L_q^0 - \zeta_0') \tag{8a}$$

oder in der erwähnten Näherung:

$$\zeta_0' = L_q^0. \tag{8}$$

Durch Kombination von (6) mit (8) und einer oder zwei der Gleichungen (7), bekommt man die gesuchten endgültigen Beziehungen. Es sind jetzt einige Sonderfälle zu betrachten.

Die Chinhydronelektrode ($\Delta_\zeta = \Delta_x = 0$).

Aus (6) folgt für diesen Fall unmittelbar:

$$e = e_0 - \frac{RT}{F} p_H + r \tag{9a}$$

und in zweiter Näherung die bekannte Formel:

$$e = e_0 - \frac{RT}{F} p_H. \tag{9}$$

Diese Näherung gilt bis etwa $p_H = 7$ bis 8. Für $p_H = 10$ bis 11 ist die genaue Formel (9a) anzuwenden. Von $p_H > 11$ an ist die Chinhydronelektrode überhaupt nicht anwendbar[1]). Jedenfalls ist das Potential nicht von der Konzentration des Chinhydrons abhängig, was auch experimentell bestätigt wurde[2]).

Die Chinhydron-Hydrochinonelektrode ($\Delta_x = 0$).

Die allgemeine Beziehung folgt hier auch aus (6). Wenn das Chinhydron die Lösung sättigt, so folgt aus (6), (7) und (8) durch Eliminieren von L_q und ζ_0' leicht die Beziehung:

$$e = e_0 - \frac{RT}{F} p_H - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{\Delta_\zeta^2 + 4(L_q^0)^2} - \Delta_2}{\sqrt{\Delta_\zeta^2 + 4(L_q^0)^2} + \Delta_2} + r.$$

Sie ist Gegenstand der experimentellen Prüfung wie in Wasser als in Alkoholen, welche in dem zweiten Teil dieser Arbeit dargestellt ist. Wenn auch das Hydrochinon die Lösung sättigt, so muss noch die betreffende Gleichung (7) zugefügt werden. Man bekommt:

[1]) Wenn $k_1 = 10^{-10}$ und $k_2 = 10^{-11}$ gesetzt wird, so ist r bei $p_H = 7{\cdot}8$ und 9 gleich 0·00001, 0·00013 und 0·00121 Volt. Die Änderung von e bei der Vergrösserung von p_H auf 1 Einheit ist zwischen 9 bis 10, 10 bis 11 und 11 bis 12 gleich 0·0497, 0·0289 und 0·0081 Volt. Die Grösse von e strebt also bei wachsendem p_H zu einem konstanten, von dem p_H nicht abhängigen Wert. [2]) E. Biilmann und E. Jensen, Bull. Soc. chim. France **41**, 150. 1927.

$$e = e_0 - \frac{RT}{F} p_H - \frac{RT}{F} \log \frac{L_\zeta^0}{L_q^0} + r$$

oder umgeformt:

$$e = e_0' - \frac{RT}{F} p_H + r \quad \text{mit} \quad e_0' = e_0 - \frac{RT}{F} \log \frac{L_\zeta^0}{L_q^0} \tag{11}$$

also dieselbe Beziehung wie für die einfache Chinhydronelektrode, aber mit einem abgeändertem e_0. Letzte Gleichung ist auch an Hand experimenteller Angaben zu prüfen. Die mit zwei Komponenten gesättigten Elektroden sind, wie bekannt, durch SÖRENSEN, SÖRENSEN und LINDERSTRÖM-LANG[1]) als salzfehlerfreie empfohlen. Sie wurden auch von BILLMANN[2]) und SCHREINER[3]) gemessen. Für $e_0 - e_0'$ gaben die drei Messungsreihen bei 18°: −0·0866, −0·0857 bzw. −0·0864 Volt. Wenn $L_q^0 = 0{\cdot}0143$ (siehe weiter unten) und $L_\zeta^0 = 0{\cdot}5103$ (SÖRENSEN usw. in 0·01 norm. *HCl*), so berechnet sich $e_0 - e_0'$ zu $-0.0577 \cdot \log \frac{0{\cdot}5103}{0{\cdot}0143} = -0.0897$ Volt in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, wenn die Unsicherheit der Löslichkeitswerte beachtet wird.

Die Chinhydron-Chinonelektroden ($\Delta_2 = 0$).

Auch hier liefert (6) die allgemeine Beziehung. Für eine mit Chinhydron gesättigte Lösung ist, nachdem L_q und ζ' aus (6), (7) und (8) eliminiert werden:

$$e = e_0 - \frac{RT}{F} p_H + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{\Delta_x^2 + 4(L_q^0)^2} - \Delta_x}{\sqrt{\Delta_x^2 + 4(L_q^0)^2} + \Delta_x} + r. \tag{12}$$

Wenn auch Chinon die Lösung sättigt, so ist noch die entsprechende Beziehung (7) beizufügen. Es ergibt sich:

$$e - e_0 - \frac{RT}{F} p_H - \frac{RT}{F} \log \frac{L_q^0}{L_x^0} + r$$

oder wieder umgeformt:

$$e = e_0'' - \frac{RT}{F} p_H + r \quad \text{mit} \quad e_0'' = e_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{L_q^0}{L_x^0}. \tag{13}$$

Experimentell ergaben die erwähnten Quellen bei 18°: $e_0 - e_0'' = +0{\cdot}0518$ (BJERRUM und LUND), $+0{\cdot}0500$ (SÖRENSEN usw.) und $+0{\cdot}0520$ Volt (SCHREINER). Mit den $L_q^0 = 0{\cdot}0143$ und $L_x^0 = 0{\cdot}1040$ (SÖRENSEN usw. in 0·01 *HCl*) gibt die Rechnung:

---

[1]) S. P. L. SÖRENSEN, M. SÖRENSEN und K. LINDERSTRÖM-LANG, loc. cit.
[2]) E. BJERRUM und H. LUND, loc. cit. E. BJERRUM, Bull. Soc. chim. France **41**, 151. 1927. [3]) E. SCHREINER, loc. cit.

$$e_0 - e_0'' = -0{\cdot}0577 \cdot \log \frac{0{\cdot}0143}{0{\cdot}1040} = +0{\cdot}0498 \text{ Volt}$$

wieder in Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert.

Die Chinon-Hydrochinonelektrode ($\Delta_q = 0$).

Aus (6) folgt:

$$e = e_0 - \frac{RT}{F} p_H - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\Delta_\zeta}{\Delta_x} + r. \tag{14}$$

Bei der Sättigung mit Chinon ist einfach:

$$e = e_0 - \frac{RT}{F} p_H - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\Delta_\zeta}{L_x^0} + r. \tag{15}$$

Bei der Sättigung mit Hydrochinon:

$$e = e_0 - \frac{RT}{F} p_H - \frac{RT}{2F} \ln \frac{L_\zeta^0}{\Delta_x} + r. \tag{16}$$

Die erste dieser Gleichungen bekommt man, indem in (6) $\zeta_0 = \Delta_q = 0$ gesetzt wird; die zweite und dritte aus (6), (7) und (8). Eine gleichzeitige Sättigung mit den beiden Komponenten ist nicht möglich, da, bevor sie eintritt, das Chinhydron ausfällt und wir zu einem der vorher behandelten Fälle zurückkehren.

Für die Kette:

(*Pt*)	Chinhydron gesättigt + Hydrochinon gesättigt	p_H	Chinhydron gesättigt + Chinon gesättigt	(*Pt*)

folgt aus (15) und (16):

$$e = \frac{RT}{2F} \ln \frac{L_x^0}{L_\zeta^0} = \text{const.} \tag{17}$$

Conant und Fieser haben diese Gleichung auch gegeben, machten aber davon keine Anwendung, denn sie betrachten die L_x^0 und L_ζ^0 als direkt nicht bestimmbar (Löslichkeiten in der betreffenden Lösung). Aus dem vorstehenden ist aber klar, dass in genügend guter Annäherung in (17) als L_x^0 und L_ζ^0 die Löslichkeiten in dem reinen Lösungsmittel eingesetzt und folglich (17) direkt ausgewertet werden kann. Man kann sich leicht überzeugen, dass die Messungen von Sörensen, Sörensen und Linderström-Lang (loc. cit.) mit solchen Ketten (mit den ungesättigten Komponenten) ebensogut der Gleichung (14) genügen wie die verwickelteren Rechnungen der Verfasser mit Hilfe der analytisch bestimmten Mengen beider Komponenten.

Die Prüfung von (17) folgt unmittelbar aus den oben gegebenen Prüfungen von (11) und (13).

Andere hier nicht behandelte Sonderfälle folgen unmittelbar aus den oben entwickelten allgemeinen Beziehungen in ähnlicher Weise.

II. Experimenteller Teil.

Die oben entwickelten theoretischen Beziehungen wurden an Ketten:

$$(Pt)\ \text{Chinhydron gesättigt} \cdot p_H \ \Big|\ \begin{matrix}\text{Chinhydron gesättigt} \\ + \text{Hydrochinon } c\end{matrix} \cdot p_H \cdot \ \Big|\ (Pt)$$

in Wasser, wässerigen und absoluten Methyl- und Äthylalkoholen bei verschiedenen Hydrochinonkonzentrationen und p_H geprüft.

Für solche Ketten ist, nach (9a), für die linke Elektrode:

$$e_1 = e_{01} - \frac{RT}{F} p_H + r$$

und nach (12) für die rechte:

$$e_2 = e_{02} - \frac{RT}{F} p_H + r - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{c^2 + 4L^2} - c}{\sqrt{c^2 + 4L^2} + c}$$

also für die gesamte EMK:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{c^2 + 4L^2} - c}{\sqrt{c^2 + 4L^2} + c}.$$

Die Konzentration von Hydrochinon ist hier und weiter einfach mit c bezeichnet und die Löslichkeit von Chinhydron in reinem Lösungsmittel mit L (statt Δ_ζ und L_q^0 von dem ersten Teil).

Aus den gemessenen EMK lassen sich die L berechnen. Für ein und dasselbe Lösungsmittel müssen sie bei einer bestimmten Temperatur konstant und von dem p_H unabhängig sein[1]).

Methodisches.

Das Chinhydron wurde nach Billmann durch Oxydation von Hydrochinon mit Eisenalaun dargestellt und mehrmals sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen. Das Vergleichen der mit diesem Präparat dargestellten Elektroden mit solchen aus einem viermal kristallisierten ergab eine Abweichung von nur 0·00001 bis 0·00003 Volt (mit einem genauen Kompensationsapparat gemessen). Auch ergaben frisch bereitete Portionen keinen Unterschied gegen einige Monate aufbewahrte. Die methylalkoholischen Lösungen sind aus einem „Methanol" von Kahlbaum und die Äthylalkohole aus einem genügend reinen Handelspräparat (absoluter Alkohol auch von Kahlbaum) dargestellt worden.

[1]) In die genaue Formel tritt noch die Dissoziationskonstante K, welche auch von p_H abhängt, diese Einwirkung liegt aber ausser der Messgenauigkeit.

Auf den genauen Wert von p_H wurde nicht viel geachtet, da dieser keine merkliche Wirkung auf die Grösse von L ausübt. Im folgenden sind bezeichnet:

Als $p_H = 2$ die Lösung von 7·46 g KCl + 0·3 cm³ HCl ($d = 1{\cdot}19$) im Liter.

Als $p_H = 4$ die Lösung von 8·22 g Na-Acetat + 2·7 cm³ Essigsäure ($d = 1{\cdot}050$) im Liter.

Als $p_H = 6$ die Lösung von 8 t $^1/_{15}$ norm. KH_2PO_4 + 2 t $^1/_{15}$ norm. Na_2HPO_4.

Das Handelshydrochinon von Kahlbaum ergab keinen Unterschied mit einem umkristallisierten Präparat.

Alle Lösungen wurden nach Gewicht dargestellt und mittels der besonders gemessenen spez. Gewichte auf Molaritäten umgerechnet. Die Sättigung mit dem Chinhydron (nachdem letztes sorgfältig mit dem Lösungsmittel gewaschen war) wurde durch ein $^1/_2$ bis 1stündiges Schütteln und einen grossen Überschuss in den Elektroden gesichert. Die Platindrähte waren frisch geglüht und sorgfältig gereinigt. Über die Form und Montierungsart der Elektroden und die Messungsmethodik finden sich Einzelheiten in einer früheren Arbeit eines von uns[1]). Die Messgenauigkeit war 0·0001 bis 0·0002 Volt, die Reproduzierbarkeit der Hydrochinonelektroden aber etwas schlechter. Alle Messungen sind in einem Raume mit gleichmässiger Temperatur ohne Thermostat ausgeführt worden.

Von jeder Konzentration wurden drei bis vier Ketten montiert, welche bis auf 0·0001 bis 0·0004 Volt übereinstimmten. Die Diffusionspotentiale erwiesen sich (nach Bjerrum), wie es auch zu erwarten war, als sehr klein (etwa 0·0001 Volt).

Als Beispiel bringen wir eine Messungsreihe ausführlicher.

Serie 1. Nr. 3 in Wasser. p_H etwa 2.

Hydrochinon: 0·2876 g, Wasser: 50·450 g, spez. Gewicht der Lösung: 1·0050. $t = 18{\cdot}1°$.

$$c = \frac{0{\cdot}2876 \cdot 1000}{50{\cdot}450 \cdot 1{\cdot}0050 \cdot 110{\cdot}05} = 0{\cdot}05754 \text{ Mol/Liter.}$$

E bei 17·3° gemessen für vier Ketten: 0·0367, 0·0367, 0·0368 und 0·0367.

$L = 0{\cdot}0125$ Mol/Liter bei 17·3° [nach (18) berechnet].

---

[1]) A. E. Brodsky, Z. physikal. Chem. **121**, 1. 1926.

Weiter unten sind nur die Hydrochinonkonzentrationen c und die mittleren Werte E der Spannungen angeführt.

Messungen in Wasser.

a) p_H etwa 2.

Serie 1.

c	t	E	L
0·0998	17·4	0·0488	0·0144
0·1046	17·2	0·0501	0·0142
0·0515	17·3	0·0367	0·0125
0·0488	17·4	0·0336	0·0132

Serie 2.

c	t	E	L
0·0299	19·2	0·0215	0·0156
0·0272	18·8	0·0210	0·0146
0·0551	18·8	0·0336	0·0156

Serie 3.

c	t	E	L
0·1999	16·5	0·0644	0·0151
0·0995	16·5	0·0493	0·0139
0·0500	16·5	0·0335	0·0130

Serie 4.

c	t	E	L
0·1999	16·3	0·0645	0·0150
0·0995	16·3	0·0479	0·0150
0·0499	16·3	0·0343	0·0135
0·0250	16·3	0·0218	0·0127
0·0125	16·3	0·0126	0·0118
0·00624	16·3	0·0052	0·0150

b) p_H etwa 4.

c) p_H etwa 6.

Serie 5.

c	t	E	L
0·0500	15·9	0·0350	0·0130
0·0250	15·9	0·0208	0·0137
0·0187	15·9	0·0158	0·0135
0·0125	15·9	0·0128	(0·0116)
0·00624	15·9	0·0071	(0·0108)

Serie 6.

c	t	E	L
0·1990	14·2	0·0678	0·0130
0·1000	14·2	0·0520	0·0126
0·0250	14·2	0·0220	0·0123
0·0125	14·2	0·0128	(0·0116)
0·00624	14·2	0·0081	(0·0094)

Serie 7.

c	t	E	L
0·1000	15·8	0·0504	0·0159
0·0500	15·8	0·0332	0·0149
0·0375	15·8	0·0267	0·0145
0·0250	15·8	0·0204	0·0136
0·0183	15·8	0·0178	(0·0122)
0·0125	15·8	0·0107	(0·0125)
0·00937	15·8	0·0097	(0·0119)
0·0068	15·8	0·0068	(0·0113)

Messungen in 26·6%igem (Gew.) Äthylalkohol ($D^{15,6}/_{15,6}=0{\cdot}9648$).

a) $p_H=2$.

Serie 8.

c	t	E	L
0·02805	18·8	0·0112	0·0303
0·0346	18·8	0·0129	0·0323
0·0211	18·4	0·0092	0·0282
0·0208	18·5	(0·0109)	(0·023)
0·00843	18·5	0·0033	0·0323

Serie 9.

c	t	E	L
0·0303	18·5	0·0148	0·0243
0·0620	18·8	0·0262	0·0254
0·0607	18·5	0·0257	0·0250

Serie 10.

c	t	E	L
0·01267	17·0	0·0067	0·0233
0·00530	17·0	0·0031	0·0234
0·00451	17·4	0·0022	0·0232

Serie 11.

c	t	E	L
0·0996	18·6	0·0369	0·0241
0·0741	18·6	0·0305	0·0241
0·0197	18·6	0·0115	0·0254
0·0309	18·6	0·0147	0·0249
0·0184	18·8	0·0089	0·0255

b) $p_H=4$.

Serie 12.

c	t	E	L
0·0398	18·6	0·0171	0·0267
0·0108	18·6	0·0302	0·0262
0·00796	18·6	0·0050	0·0297
0·03249	18·6	0·0145	0·0266

Messungen in 49·5%igem (Gew.) Äthylalkohol ($D^{15,6}/_{15,6}=0{\cdot}9189$).

$p_H=2$.

Serie 13.

c	t	E	L
0·9995	17	0·0685	0·0645
0·5997	17	0·0558	0·0649
0·1999	17	0·0297	0·0655
0·1000	17	0·0176	0·0654
0·0500	17	0·0098	0·0624
0·0250	17	0·0049	0·0637

Serie 14.

c	t	E	L
0·999	17·4	0·0685	0·0642
0·599	17·4	0·0552	0·0637
0·400	17·4	0·0450	0·0648
0·199	17·4	0·0297	0·0665
0·100	17·4	0·0176	0·0653
0·0500	17·4	0·0097	0·0622

Messungen in 74·9%igem (Gew.) Äthylalkohol ($D^{15,6}/_{15,6}=0{\cdot}8603$) mit 0·30 cm³ *HCl* (spez. Gewicht 1·19) pro Liter.

Serie 15.

c	t	E	L
0·1374	20·4	0·0138	0·1184
0·09095	20·4	0·0101	0·1103
0·05309	20·4	(0·049)	(0·0716)

Serie 16.

c	t	E	L
0·1365	21·0	0·0148	0·1110
0·0669	21·0	0·0079	0·1049
0·0446	21·0	0·0039	0·1008

Messungen in 99·8 bis 99·9%igem (Gew.) Äthylalkohol [$D^{15,6}/_{15.6}$ = 0·7949 (0·7942)] mit 0·30 cm³ *HCl* (spez. Gewicht 1·19) pro Liter.

Serie 17.

c	*t*	*E*	*L*
0·2206	20·0	0·0198	0·1285
0·1315	20·0	0·0132	0·1114
0·0668	20·0	0·0073	0·1135

Serie 18.

c	*t*	*E*	*L*
0·2626	23·5	0·0263	0·1072
0·1576	23·5	0·0154	0·1231
0·0643	23·5	0·0067	0·1212

Serie 19.

c	*t*	*E*	*L*
0·1438	21·0	0·0143	0·1229
0·0581	21·0	0·0060	0·1227

Messungen in 50·5%igem (Gew.) Methylalkohol ($D^{15,6}/_{15,6}$ = 0·917) mit 0·30 cm³ *HCl* (spez. Gewicht 1·19) pro Liter.

Serie 20.

c	*t*	*E*	*L*
0·2500	19·6	0·0365	0·0617
0·1875	18·6	0·0300	0·0627
0·0973	18·7	0·0169	0·0676
0·0625	19·2	0·0124	0·0605
0·0625	18·7	0·0122	0·0616

Serie 21.

c	*t*	*E*	*L*
0·0683	19·0	0·0135	0·0604
0·0393	18·5	0·0083	0·0586

Messungen in 99·9%igem (Gew.) Methylalkohol ($D^{15,6}/_{15,6}$ = 0·7961) mit 0·30 cm³ *HCl* (spez. Gewicht 1·19) pro Liter.

Serie 22.

c	*t*	*E*	*L*
0·1182	21·2	0·0073	0·1512
0·0569	21·2	0·0035	(0·2062)
0·0255	21·9	0·0021	(0·2047)

Serie 23.

c	*t*	*E*	*L*
0·0012	24·6	0·0082	0·1472
0·0451	24·6	0·0038	0·1511

III. Diskussion der Ergebnisse.

Die in 23 Tabellen dargestellten Ergebnisse der Messungen in sieben Lösungsmitteln erlauben mit genügend grosser Genauigkeit die Löslichkeiten des Chinhydrons zu berechnen. Es ist leicht zu sehen, dass ausser ziemlich grossen Schwankungen zwischen einzelnen Serien, deren Ursache uns unbekannt bleibt und die wir trotz aller Bemühungen nicht beseitigen konnten, noch eine systematische Verminderung von *L* mit wachsender Verdünnung zu bemerken ist. Diese Verminderung ist um so deutlicher, je kleiner die Löslichkeit

ist, also am deutlichsten in Wasser. Es ist wahrscheinlich, dass sie nicht auf die Ungenauigkeit der Formeln zurückzuführen ist (die genaue Theorie hätte nur in jeder Serie einen konstanten Faktor geliefert). Vielmehr ist es eine wirkliche Verminderung der Löslichkeit mit abnehmendem Hydrochinongehalt, was auf die Einflüsse des letzten auf die Aktivitäten des Chinhydrons zurückzuführen ist. [In Formel (7) sind diese angenähert durch Konzentrationen ersetzt.]

Bei der Berechnung der Mittelwerte jeder Serie sind die sehr kleinen c nicht mitgerechnet, da erstens die E zu klein, also die relativen Fehler sehr gross, zweitens gerade in diesen Fällen die Verminderung von L sehr ausgesprochen ist. Diese Werte sind in den Tabellen eingeklammert. Die Messungen im absoluten Methylalkohol (Serie 22) sind als vorläufig zu betrachten und haben keinen Anspruch auf Genauigkeit. Die Änderung der L mit dem p_H ist im Einklange mit der Theorie nicht zu bemerken.

Für Wasser als Endergebnis kann folgende Tabelle aufgestellt werden:

Tabelle 1.

Serie	p_H		L aus EMK	L nach Formel (19)
VI	6	14·2	0·0126	0·0126
VII	6	15·8	0·0135	0·0135
V	4	15·9	0·0136	0·0136
IV	2	16·3	0·0138	0·0138
III	2	16·5	0·0141	0·0139
I	2	17·3	0·0143	0·0144
II	2	18·9	0·0153	0·0152
—	—	20·0	—	0·0158[1]

In der letzten Kolumne sind die L nach einer Formel:

$$L = 0{\cdot}0048 + 0{\cdot}000557\, t$$

wiedergegeben, in vorzüglicher Übereinstimmung mit den aus EMK berechneten Werten. Mit dieser Formel wurde auch L für 20° berechnet. Für 26·6%igen Äthylalkohol ist:

Serie	X	VIII	IX	XI	XII	—
t	17·1	18·4	18·6	18·6	18·6	20·0
L	0·0233	(0·0308)	0·0249	0·0248	0·0266	0·0265

[1]) Luther und Leubner (J. pr. Chem. [2] 85, 314. 1912) fanden bei Zimmertemperatur 0·0178, Sörensen usw. (loc. cit.) in 0·01 norm. HCl bei 18° — 0·0127; Biilmann (loc. cit.) nimmt gegen 18° bis 25° den Wert 0·018 Mol/Liter an.

L für 20° kann hier nur angenähert berechnet werden, da das Temperaturintervall zu klein ist. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist etwa +0·0009 Mol/Grad.

Für 49·5%igen Äthylalkohol ist:

Serie	XIII	XIV	—
t	17	17·2	20·0
L	0·0646	0·0645	etwa 0·067

Für $t=20°$ ist L mit dem Temperaturkoeffizient für 26·6%igen Alkohol geschätzt.

In 74·9%igem Äthylalkohol geben beide Serien (15 und 16) keine gute Übereinstimmung: $L=0·0114$ und 0·0106 bei 20·4° und 21·0°. Die zweite Serie scheint genauer zu sein. Es ergibt sich also für 20·0°

$$L=0·105.$$

In absolutem Äthylalkohol ist:

Serie	XVII	XVIII	XIX
t	20·0	23·0	21·0
L	0·118	0·117	0·123

Es ergibt sich für 20° im Mittel:

$$L=0·120.$$

Für 50·5%igen Methylalkohol geben beide Serien (20 und 21) bei 18·7° $L=0·0628$ und 0·0595, im Mittel:

$$L=0·061 \quad (18·7°).$$

Endlich für absoluten Methylalkohol ist vorläufig im Mittel (Serie 22 und 23):

$$L=0·15 \quad (22° \text{ bis } 25°).$$

Zusammengefasst:

Tabelle 2.

Die Löslichkeiten von Chinhydron in Mol/Liter.

Lösungsmittel	t	L	L_{analyt}
Wasser	20·0	0·016	0·016
26·6%iger Äthylalkohol	20·0	0·026	0·030
49·5% „ „	20·0	0·067	0·068
74·9% „ „	20·0	0·105	0·116
99·9% „ „	20·0	0·12	—
50·5%iger Methylalkohol	18·7	0·061	0·07 (bei 20°)
99·9% „ „	23	(0·15)	etwa 0·15 „

In der letzten Kolumne befinden sich die direkt analytisch bestimmten Löslichkeiten bei 20°, welche von einem von uns gemeinsam mit M. ALFEROW[1]) gemessen worden sind. Die entsprechenden Zahlen für Methylalkohole sind nur rohe Schätzungen, welche in unserem Laboratorium vorläufig ausgeführt wurden.

Die Übereinstimmung der analytisch gemessenen mit den aus dem EMK berechneten L ist sehr befriedigend.

Als Hauptergebnis dieser Arbeit lässt sich also sagen, dass die Folgerungen der osmotischen Theorie der galvanischen Ketten und der Thermodynamik betreffs der Oxydations-Reduktionsvorgänge in Wasser wie in nichtwässerigen Lösungsmitteln in guter Übereinstimmung mit dem Experiment stehen. Früher wurde dieselbe Schlussfolgerung von einem von uns[2]) und von A. S. AFANASSIEW[3]) für Ketten aus Elektroden zweiter Art erhalten. Dazu müssen noch zahlreiche neuere Arbeiten der amerikanischen Chemiker mit Ketten aus Elektroden erster und zweiter Art zugefügt werden.

Das gesamte vorliegende Material lässt keinen Zweifel über die ebensogute Anwendbarkeit der osmotischen Theorie und der Thermodynamik auf nichtwässerige Lösungen wie auf wässerige übrig.

Zusammenfassung.

1. Eine allgemeine Theorie der Chinhydronelektroden wurde entwickelt und an Literaturangaben geprüft.

2. Es wurden Ketten aus gesättigten Chinhydronelektroden gegen die Hydrochinonelektroden bei verschiedenen Konzentrationen des letzteren in sieben Lösungsmitteln gemessen.

3. Die aus EMK berechneten Löslichkeiten stehen im Einklange mit den direkt analytisch bestimmten.

4. Die osmotische Theorie der galvanischen Ketten lässt sich auf nichtwässerige Lösungen gut anwenden.

---

[1]) A. E. BRODSKY und M. I. ALFEROW, Im Erscheinen in Ber. Dtsch. Chem. Ges. [2]) A. E. BRODSKY, loc. cit., 1926. [3]) A. S. AFANASSIEW, Z. Elektrochem. 35, 220. 1929.

Dnepropetrowsk (Ekaterinoslaw), USSR., Laborat. f. physikal. Chem. d. Berginstituts u. Ukrain. Institut f. physikal. Chem.

19. Juni 1929.

Über Acidität und Ionen-Potentiale[1]).

Von

J. N. Brönsted.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Eingegangen am 1. 6. 29.)

Die Ionenpotentiale — z. B. das Wasserstoffionenpotential, das als Mass der Acidität einer Lösung angesehen werden kann — sowie die elektrischen Potentiale in chemischen Systemen sind auf Grundlage der gewöhnlichen thermodynamischen Methoden nicht bestimmbare Grössen. Es ist jedoch möglich mit Hilfe des Begriffs der Elektroneutralität diese Funktionen begriffsmässig festzustellen und ein Weg anzugeben, die ihre Messung prinzipiell zulässt.

So lange man sich nur mit verdünnten wässerigen Lösungen beschäftigt, ist für den Begriff der Acidität die Wasserstoffionenkonzentration ein geeignetes Mass. Im allgemeineren Falle, wo das Lösungsmittel ein beliebiges sein kann, ist die Wasserstoffionenkonzentration für denselben Zweck schon deshalb unbrauchbar, weil „Wasserstoffionen" überhaupt nur in gewissen Medien, nämlich denjenigen, die basischen Charakters sind, auftreten können, während Lösungen unabhängig von der Basizität des Mediums doch alle die sonst als charakteristisch betrachteten chemischen Merkmale der sauren Lösungen besitzen können. Wenn man die Acidität in irgendeiner Weise auf Grundlage der Konzentration und der Stärke der anwesenden Säuren zu definieren versuchen würde, so würde man auch nicht zu einer brauchbaren Definition gelangen, indem es für die eindeutige Feststellung eines Aciditätswertes notwendig ist, zugleich die Konzentration und die Stärke der korrespondierenden Basen zu berücksichtigen. In einer gegebenen Lösung von Essigsäure z. B. verändern sich die Aciditätseigenschaften, wenn Acetationen zugesetzt werden, nicht nur in wässerigem und ähnlichem Lösungsmittel, sondern auch in Medien, in welchen — wegen fehlender Basizität — die Entstehung von Wasserstoffionen ausgeschlossen ist.

Von der allgemeinen Definition des Säure-Basenbegriffs ausgehend würde es dann naheliegend sein — wie ich kürzlich versucht

[1]) Aus Gründen die von Redaktion und Verlag unabhängig sind, erscheint diese Abhandlung verspätet. Redaktion.

habe[1]) — die Acidität eines Systems allgemein mit seiner Protonenaktivität zu identifizieren. Diese Definition führt für konstantes Medium unmittelbar zum Ziel. Wenn das Medium veränderlich ist, d. h. wenn es sich darum handelt die Acidität in verschiedenen Medien zu vergleichen, so ist aber die praktische Anwendung derselben — worauf auch ausdrücklich hingewiesen wurde — mit gewissen fundamentalen Schwierigkeiten verbunden. Diese rühren daher, dass das Proton eine elektrische Ladung trägt, und hängen mit der tiefgehenden Veränderung zusammen, der die thermodynamischen Funktionen sowohl in theoretischer als in praktischer Hinsicht unterworfen werden, wenn man von der Betrachtung nichtgeladener Moleküle zu Ionen übergeht[2]).

Wenn es sich um elektrisch neutrale Moleküle handelt, sind die thermodynamischen Funktionen durch die chemische Zusammensetzung der Lösung, den Druck und die Temperatur eindeutig bestimmt. Wenn der betrachtete Stoff ein Ion ist, so ist aber seine „Entweichungstendenz" („escaping tendency") unter denselben konstanten Bedingungen nicht mehr eine konstante, von der chemischen Zusammensetzung der Lösung bestimmte Grösse, sondern tatsächlich in hohem Masse von „dem elektrischen Zustand" der Lösung abhängig[3]). Der elektrische Zustand einer Lösung ist aber im allgemeinen, auch wenn sie chemisch wohldefiniert ist, durch unkontrollierbare äussere Einflüsse bedingt. Über den elektrischen Zustand kann man unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen, wenn das System für sich abgeschlossen ist, praktisch nichts aussagen. Die Entweichungstendenz eines Ions ist daher auch unbestimmt und von zufälligen Einflüssen abhängig. Ob man sagen will, dass auch die Werte der thermodynamischen Funktionen des Ions in entsprechender Weise unsicher und unbestimmt sind, hängt davon ab, in welcher Weise man diese Funktionen definiert.

---

[1]) Brönsted, Universitetets Festskrift. Kopenhagen 1926. Chemical Reviews **5**, 231. 1928. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 2049. 1928. [2]) Vgl. Brönsted, Rapports, Institut Solvay **3**, 256. 1928. [3]) Natürlich ist es eigentlich nicht möglich den „elektrischen Zustand" der Lösung bei konstanter chemischer Zusammensetzung zu verändern, denn die Lösung wird ja nur durch Ionenaufnahme elektrisch geladen. Die elektrischen Effekte, um die es sich unter gewöhnlichen experimentellen Bedingungen handelt, sind aber durch so geringe Ionenmengen erzeugt, dass die Zusammensetzung der Lösung in bezug auf alle als „wesentlich" zu bezeichnenden Komponenten während der elektrischen Aufladung des Systems als gänzlich unverändert betrachtet werden kann.

Obwohl die Begriffe der freien Energie, des thermodynamischen Potentials oder der Aktivität der Ionen vielfach benutzt worden sind, so scheint hinsichtlich der exakten Bedeutung dieser Begriffe doch gewisse Unsicherheit zu bestehen. Um ein Beispiel zu nehmen: Wenn eine wässerige mit einer ätherischen Chlorwasserstofflösung in Gleichgewicht ist, so ist unzweifelhaft die Entweichungstendenz des Protons in den beiden Phasen dieselbe, indem keine thermodynamische Arbeit gewonnen werden kann, wenn das Proton von einer in die andere übergeht. Sind aber die freie Energie, das chemische Potential, die Aktivität des Protons oder die Acidität auch in den beiden Phasen gleich? Diese Frage ist in verschiedener Weise beantwortet worden. Natürlich lässt sie sich nur dann logisch beantworten, wenn die Bedeutung dieser Funktionen auch für Ionen definitionsmässig genau festgestellt worden ist.

Bevor wir uns dieser Aufgabe zuwenden wird es zweckmässig sein die besonders wichtigen thermodynamischen Grössen für den einfacheren Fall elektrisch neutraler Moleküle zu betrachten.

In der GIBBSschen Energiegleichung:

$$dU = TdS - pdv + \sum \mu_1 dn_1 \tag{1}$$

ist das Auftreten elektrischer Energie nicht berücksichtigt. Das chemische Potential μ ist daher in dieser Gleichung nur für nichtgeladene Stoffe unzweideutig definiert, und zwar ist:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{S,\, v,\, n_2,\, n_3 \ldots} \tag{2}$$

Mit Hilfe der Definition der (HELMHOLTZschen) freien Energie:

$$F = U - TS \tag{3}$$

ergibt sich aus (1) für solche Stoffe bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen:

$$dF = \sum \mu_1 dn_1. \tag{4}$$

Besteht der Vorgang in dem Übergang der Komponente 1 von einer Phase A zu einer anderen B, so ist

$$-dF = (\mu_{1(A)} - \mu_{1(B)})dn_1 \tag{5}$$

gleich der thermodynamischen Überführungsarbeit für dn_1 Moleküle. Sind die beiden Phasen in bezug auf diese Komponente in Gleichgewicht miteinander, ist $dF = 0$ und daher:

$$\mu_{1(A)} = \mu_{2(B)}. \tag{6}$$

In neueren thermodynamischen Rechnungen, insbesondere im Gebiet der verdünnten Lösungen, hat sich der Aktivitätsbegriff von G. N. Lewis als eine praktische Funktion vielfach eingebürgert[1]). Die Definition der Aktivität a kann durch die Gleichung

$$\mu = k\,T \ln a \tag{7}$$

gegeben werden. Dadurch ausgedrückt wird die Überführungsarbeit für ein Molekül der ersten Komponente

$$-\frac{dF}{dn_1} = \mu_{1(A)} - \mu_{1(B)} = kT \ln \frac{a_{1(A)}}{a_{1(B)}}. \tag{8}$$

Schreibt man die Aktivität als Produkt der stöchiometrischen Konzentration c und des absoluten Aktivitätskoeffizienten f, so geht (8) in (9) über:

$$-\frac{dF}{dn_1} = kT \ln \frac{c_{1(A)}}{c_{1(B)}} + kT \ln \frac{f_{1(A)}}{f_{1(B)}}, \tag{9}$$

oder wenn

$$\mu - k\,T \ln c = k\,T \ln f = \varphi \tag{10}$$

gesetzt wird:

$$-\frac{dF}{dn_1} = kT \ln \frac{c_{1(A)}}{c_{1(B)}} + \varphi_{1(A)} - \varphi_{1(B)}. \tag{11}$$

Die thermodynamische Überführungsarbeit eines Moleküls von einer Phase in eine andere ist also aus zwei Gliedern zusammengesetzt, von welchen das erste durch die Konzentration des Stoffes in den beiden Phasen bestimmt wird. Das zweite Glied ist dagegen unabhängig von der Konzentration des übergeführten Stoffes, wenn diese genügend klein ist, d. h. so klein, dass durch denselben keine merkbare Veränderung des Mediums hervorgerufen wird. Es ist nur von der Natur dieses Stoffes und des Mediums abhängig. Die Funktion φ, durch welche das letztgenannte Glied der Überführungsarbeit bestimmt wird, hat eine ähnliche fundamentale Bedeutung wie der absolute

---

[1]) Die Aktivität ist besonders für solche Fälle eine praktisch bequeme Funktion, wenn sie von Proportionalität mit der Konzentration nicht zu viel abweicht, d. h. wenn der Aktivitätskoeffizient $f = \frac{a}{c}$ nicht zu viel variiert. Bei stärkerer Konzentrationsabhängigkeit von f wird natürlich $\log a$ die einfachere Funktion, ganz wie p_H gewöhnlich einfacher ist als c_H. Wenn man aber $\log a$ anwendet, ist dies nach Gleichung (7) von der direkten Anwendung von μ nicht verschieden, so lange die Temperatur konstant gehalten wird. Man kehrt dann in der Tat zur ursprünglichen Funktion, dem chemischen Potential, zurück.

Aktivitätskoeffizient f, mit dem sie durch Formel (10) zusammengeknüpft ist. Durch beide Funktionen wird die Tendenz beschrieben, die ein Molekül des betrachteten Stoffes besitzt, von der gegebenen Phase zu entweichen. φ ist aber deshalb f vorzuziehen, weil erstere den ganzen Temperatureinfluss in sich schliesst, indem eine Teilung der Arbeit in zwei Faktoren nur dann zweckmässig ist, wenn, wie im konzentrationsabhängigen Arbeitsanteil $kT \ln c$, die beiden Faktoren voneinander unabhängig sind.

Die Differenz $\varphi_A - \varphi_B$ ist gleich der Arbeit, die gewonnen werden kann, wenn ein ausgewähltes Molekül des betrachteten Stoffes bei konstantem Volumen und ohne Änderung der kinetischen Energie von A zu B übergeführt wird. Diese Arbeit misst die Tendenz des Moleküls von A zu B überzugehen und wird durch die Bewegung des Moleküls durch das Kraftfeld der Grenzschicht erzeugt.

Bei vollkommenem Verteilungsgleichgewicht ist offenbar für jede Komponente

$$a_A = a_B \tag{12}$$

und

$$kT \ln \frac{c_A}{c_B} = \varphi_B - \varphi_A. \tag{13}$$

Ist für einen Stoff $\varphi_A = \varphi_B$, so verteilt es sich gleichmässig über die beiden Phasen. Man kann auch sagen, dass die Löslichkeit des Stoffes in den beiden Phasen die gleiche ist.

Wenn wir nun zu dem Falle übergehen, wo die betrachteten Moleküle elektrisch geladen sind, so finden wir die obigen Beziehungen nicht mehr gültig. Wir müssen in der Energiegleichung das Auftreten elektrischer Energie durch ein besonderes Glied berücksichtigen[1]). Wenn nach der Formel der Elektrostatik diese Energie gleich ψde gesetzt wird, wo ψ das elektrische Potential des Systems und de die aufgenommene Elektrizitätsmenge bedeuten, so erhalten wir als Energiegleichung

$$dU = TdS - pdv + \psi de + \sum \mu_1 dn_1 \tag{14}$$

und, wenn für die freie Energie die Definitionsgleichung (3) festgehalten wird, bei konstantem t und v

$$dF = \psi de + \sum \mu_1 dn_1. \tag{15}$$

[1]) Vgl. Luther, Z. physikal. Chem. **19**, 536. 1896.

Nun sind aber e und n voneinander nicht unabhängig, denn die Elektrizität ist atomistischer Struktur, und eine Elektrizitätsmenge nur als Ionen überführbar. Die Funktionen μ und ψ sind daher durch die obigen Gleichungen (14) und (15) nicht eindeutig definiert.

Dies Ergebnis ist von entscheidender Bedeutung. Während das chemische Potential von unelektrischen Molekülen einfach aus der Überführungsarbeit von einer gegebenen Bezugsphase sich berechnet, und ebenso das elektrische Potential in der gewöhnlichen Elektrostatik, wo man die Bewegung der Ionen durch ein stoffloses Kraftfeld betrachtet, einfach aus der Bewegungsarbeit abgeleitet werden kann, so ist im allgemeinen Falle eines chemischen aus Ionen aufgebauten Systems die Überführungsarbeit sowohl chemisch als elektrisch, und die chemischen und elektrischen Anteile nicht voneinander zu trennen. Mit anderen Worten: auf dieser allgemeinen Grundlage scheinen die Begriffe des chemischen und des elektrischen Potentials gänzlich zu versagen.

Dies ist übrigens für den Fall zweier einander berührender Metalle nicht unbekannt. Wegen der verschiedenen „Elektronenlöslichkeit" entsteht in einem solchen System eine ungleiche Elektronenverteilung, die einen Unterschied in dem elektrischen Zustand der beiden Metalle verursacht. Wie gross die elektrische Potentialdifferenz ist, weiss man aber nicht. Die Überführungsarbeit der Elektronen muss gleich Null sein, es ist aber nicht möglich zwischen dem chemischen und elektrischen Anteil dieser Arbeit zu unterscheiden. Man kann die Frage aufstellen, ob dem Begriff des elektrischen Potentials unter diesen Umständen überhaupt eine allgemeine Bedeutung zukommen kann.

In den Gleichungen (14) und (15) lässt sich die Ionennatur der Elektrizität durch die Beziehung

$$de = \varepsilon \sum \nu_1 dn_1 \tag{16}$$

ausdrücken, in der durch ν die (mit Vorzeichen gerechnete) Wertigkeiten der Ionen angegeben ist. Wird dies in Gleichung (14) eingeführt, ergibt sich

$$dU = TdS - pdv + \sum (\mu_1 + \psi \varepsilon \nu_1) dn_1 \tag{17}$$

oder wenn

$$\mu + \psi \varepsilon \nu = \lambda \tag{18}$$

gesetzt wird

$$dU = TdS - pdv + \sum \lambda_1 dn_1. \tag{19}$$

Für die Änderung der freien Energie bekommt man bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur

$$dF = \sum \lambda_1 dn_1. \tag{20}$$

Besteht der Vorgang in dem Übergang eines Ions von einer Lösung A in eine Lösung B, ist die Arbeit

$$-\frac{dF}{dn_1} = \lambda_{1(A)} - \lambda_{1(B)}, \tag{21}$$

und, wenn die beiden Phasen in bezug auf das betrachtete Ion in Gleichgewicht sind, wird

$$\lambda_A = \lambda_B. \tag{22}$$

Die Funktion λ, die offenbar durch die Beziehung

$$\lambda_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1}\right)_{v,\ T,\ n_2,\ n_3 \ldots} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{v,\ S,\ n,\ n_2 \ldots} \tag{23}$$

definiert werden kann, und die wir das elektrochemische Potential nennen wollen, entspricht also in formaler Hinsicht vollständig dem chemischen Potential μ der nichtgeladenen Moleküle, indem dasselbe durch eine der Gleichung (2) ganz analoge Gleichung bestimmt wird. Für den speziellen Fall, dass elektrische Energie fehlt, d. h. das Molekül ungeladen ist, geht das elektrochemische einfach in das chemische Potential über:

$$\lambda = \mu. \tag{24}$$

Andererseits, wenn chemische Energie fehlt, fällt λ mit der elektrischen Energie zusammen:

$$\lambda = \psi \nu \varepsilon. \tag{25}$$

Diese letzte Beziehung ist nicht nur erfüllt, wenn Ionen durch ein stoffloses Kraftfeld, sondern auch wenn sie innerhalb eines chemisch konstanten Mediums bewegt werden. Das elektrische Potential ist für solche Fälle aus der Überführungsarbeit nach der elektrostatischen Formel zu berechnen. Auch ist λ mit genügender Annäherung gleich $\psi \nu \varepsilon$ zu setzen, wenn der elektrische Potentialunterschied sehr gross ist, indem der chemische Anteil der Überführungsarbeit dann vernachlässigt werden kann. Wenn wir aber die uns hier interessierenden Fälle betrachten, in denen beide Energieformen tätig sind, ist auf der gegebenen thermodynamischen Grundlage eine Trennung derselben sowohl aus theoretischem als aus praktischem Gesichtspunkt unmöglich. Die freie Energie F der Ionen und die Funktion λ sind

dagegen nach dem oben ausgeführten durch die Überführungsarbeit bestimmt. Wenn z. B. eine Metallelektrode mit ihrer Salzlösung in Gleichgewicht ist, so ist der Übergang des Ions von der Elektrode zur Lösung von keiner Änderung der freien Energie begleitet und die Funktion λ besitzt für das Ion in den beiden Phasen denselben Wert.

Wenn wir nun den Aktivitätsbegriff einführen, so sind offenbar zwei verschiedene Definitionsmöglichkeiten vorhanden. Man kann die Aktivität a eines Ions durch

$$\mu = k\,T \ln a \tag{26}$$

ganz wie für Nichtelektrolyte definieren. Entsprechenderweise kann man dann auch schreiben

$$\mu = k\,T \ln c + \varphi, \tag{27}$$

eine Potentialzerlegung, die jedoch nur dann von Bedeutung ist, wenn das Ion jedenfalls teilweise „frei" in der Lösung existiert. Oder man kann durch eine mit (26) analoge Gleichung,

$$\lambda = k\,T \ln \xi \tag{28}$$

eine andere Funktion ξ definieren, die ebenfalls als eine Aktivitätsfunktion aufgefasst werden kann. Von diesen beiden Funktionen könnte man a als chemische und ξ als elektrochemische Aktivität bezeichnen. ξ ist die Gleichgewicht und Überführungsarbeit bestimmende Aktivitätsfuktion, während a wie μ unbestimmt ist.

Wir haben somit für Ionen zwei Reihen von thermodynamischen Funktionen aufgestellt. Erstere umfasst die Grössen F, λ und ξ, die von dem elektrischen Zustand des Systems abhängen und mit der Überführungsarbeit in direkter Beziehung stehen. Obwohl die Bindung und Verteilung von Ionen schliesslich auf chemische Eigenschaften der Systeme zurückzuführen sind, so macht doch die Abhängigkeit von elektrischen Einflüssen diese Funktionen ungeeignet zur Darstellung chemischer Eigenschaften. Die der anderen Reihe zugehörigen chemischen Funktionen μ, a und φ sind, ebenso wie das elektrische Potential ψ, wie wir oben gesehen haben, thermodynamisch unbestimmt.

Eine begriffsmässige Feststellung dieser Funktionen ist aber möglich bei einer gewissermassen willkürlichen Definition des Nullpunktes des elektrischen Potentials. Es soll in einer isolierten homogenen

Phase das elektrische Potential gleich Null gesetzt werden, wenn die Phase elektroneutral ist, d. h. wenn sie gleiche Mengen von positiven und negativen elektrischen Ladungen enthält. Ferner lässt sich ohne thermodynamischen Widerspruch die Bedingung einführen, dass die oben genannten chemischen Funktionen für alle „wesentlichen" Bestandteile des Systems von dem elektrischen Zustand unabhängig sind.

Bei der Anwendung dieser Definitionen muss berücksichtigt werden, dass auch in ganz ionenfreien Systemen elektrische Kräfte an Phasengrenzflächen auftreten können. Solche Effekte sind sogar in reinen homogenen Medien vorhanden, indem diese oberflächlich und im Innern nicht gleichförmig sind. Sind die Moleküle des Mediums Dipole, so wird an der Oberfläche eine Polarisation und ein elektrisches Potential entstehen. Zufolgedessen wird von Ionen, die durch die Oberfläche wandern, Arbeit erzeugt, deren Zeichen mit dem Zeichen der Ionenladung wechselt. Arbeit, die in dieser Weise durch Ionenüberführung gewonnen wird, und die für jedes elektroneutrale Medium eine charakteristische Grösse besitzt, ist jedoch als „chemische Arbeit" zu betrachten, wie überhaupt irgendwelche Orientierung von Ionen oder polaren Molekülen auch im Innern von Lösungen Arbeit bei der Ionenüberführung veranlasst, die als „chemisch" charakterisiert werden kann. Mit diesem Ausdruck wird nur gesagt, dass sie von dem elektrischen Ladungszustand nicht beeinflusst wird. Aber es folgt, dass wir beim Studium der chemischen Funktionen die elektrische Natur solcher oberflächlichen Polarisationskräfte nicht zu erkennen brauchen.

Auf der so formulierten Grundlage ergeben sich dann für die chemischen Funktionen μ, a und φ wichtige physikalische Bedeutungen. Die Werte dieser Funktionen in einer beliebigen Lösung sind für alle wesentlichen Bestandteile dieselben wie in dem chemisch gleichen, elektroneutralen System. Prinzipiell sind sie dann durch folgendes ideale Experiment bestimmbar. Fügt man zu zwei getrennten elektroneutralen Systemen eine ganz kleine Menge einer bestimmten Ionenart, die Gelegenheit hat zwischen den beiden Medien sich zu verteilen, so wird das Ion, wenn die zugesetzte Menge genügend klein ist, ein konstantes, von elektrischen Kräften unbeeinflusstes Konzentrationsverhältnis in den beiden Medien erweisen. Dies wird auch der Fall sein, wenn die Lösungsmittel Salze enthalten, deren Ionen in einer Verteilung behindert sind, falls die erwähnte Bedingung der

Elektroneutralität erfüllt ist. Wir haben dann nicht nur wie gewöhnlich für Ionen $\lambda_A = \lambda_B$, sondern auch

$$\mu_A = \mu_B \tag{29}$$

und

$$kT \ln \frac{c_A}{c_B} = \varphi_B - \varphi_A . \tag{30}$$

Es wird also in diesem extremen Falle durch das Teilungsverhältnis die dem Ion und dem Medium charakteristische chemische Funktion φ vollständig bestimmt. Von dieser Funktion ausgehend ist es dann prinzipiell eine leichte Sache, nach den oben entwickelten Formeln alle die übrigen thermodynamischen Funktionen für gegebene Lösungen und auch das elektrische Potential der Phasengrenzschicht zahlenmässig zu berechnen.

Ist die Aufgabe z. B. die φ-Funktion des Chlorions in zwei reinen chlorionenfreien Medien zu vergleichen, so ist das erwähnte Prinzip direkt anwendbar. Handelt es sich um das Chlorionenpotential in zwei Medien, die schon Chloride enthalten, und die miteinander in bezug auf das Chlorion in Gleichgewicht sind, so wird für das elektrische und chemische Potential der Ausdruck

$$\varepsilon(\psi_A - \psi_B) = \mu_{Cl(A)} - \mu_{Cl(B)} = kT \ln \left[\frac{c_{X(B)}}{c_{X(A)}} \cdot \left(\frac{c_{X(A)}}{c_{X(B)}} \right)_0 \right] \tag{31}$$

und für die φ-Funktion der Ausdruck

$$\varphi_{Cl(A)} - \varphi_{Cl(B)} = kT \ln \left[\frac{c_{X(A)}}{c_{X(B)}} \left(\frac{c_{X(B)}}{c_{X(A)}} \right)_0 \frac{c_{Cl(B)}}{c_{Cl(A)}} \right] \tag{32}$$

mit Hilfe der obigen Formeln (18) und (27) abgeleitet, indem $\frac{c_{Cl(A)}}{c_{Cl(B)}}$ das Chlorionenkonzentrationsverhältnis im betrachteten Gleichgewicht, $\frac{c_{X(A)}}{c_{X(B)}}$ das Konzentrationsverhältnis eines in sehr geringer Konzentration anwesenden verteilbaren Hilfions X^+ in demselben Gleichgewicht und $\left[\frac{c_{X(A)}}{c_{X(B)}} \right]_0$ das Konzentrationsverhältnis des X-Ions in denselben Phasen bei Elektroneutralität bedeuten. Man muss doch berücksichtigen, dass die φ-Werte mit der Salzkonzentration stark variieren können.

Unsere Betrachtungen haben uns somit dazu geführt, dass auch für Ionen thermodynamische Funktionen definiert werden können, die durch die chemische Beschaffenheit der Lösungen, die die Ionen enthalten und unabhängig von elektrischen Ladungspotentialen ge-

geben sind. Es sind derartige Funktionen, die zur Darstellung der chemischen Eigenschaften von Ionenlösungen geeignet sind, und von welchen wir z. B. für unsere Aciditätsdefinition hier Gebrauch machen wollen.

Die in den früheren Arbeiten gegebene Definition der Acidität als Aktivität oder chemisches Potential der Protonen ist auf Grundlage ähnlicher Überlegungen formuliert. Wenn wir den Aciditätsunterschied zweier Lösungen mit dem Unterschied des elektrischen Potentials zweier in die Lösungen tauchender Wasserstoffelektroden, indem die Lösungen auf gleiches elektrisches Potential gebracht sind, identifizieren, so ist leicht einzusehen, dass diese Definition eine Identifikation der Acidität mit der oben genauer beschriebenen chemischen μ- oder a-Funktion bedeutet. Es ist mit anderen Worten der Begriff der Acidität, wie es von chemischen Gesichtspunkten aus verlangt werden muss, eine chemische, vom elektrischen Zustand (elektrischen Potential) des Systems unabhängige Grösse.

Die Frage der praktisch-experimentellen Bestimmung der hier betrachteten Ionenfunktionen ist durch die obigen Ergebnisse gar nicht berührt worden. Die gewöhnlichen Kreisprozesse, die der Bestimmung der thermodynamischen Funktionen von nichtgeladenen Stoffen zugrunde liegen, sind mit Ionen nicht durchführbar. Dies ist auch für die elektrometrische Methode der Fall, obwohl diese für den Zweck der Einzelpotentialmessung oftmals herangezogen worden ist. Da in einer galvanischen Kombination elektrische Ladungen beim Stromdurchgang nicht akkumuliert werden, indem eine Ionenverschiebung, wenn überhaupt für den elektromotorischen Vorgang von Bedeutung, immer durch eine andere Ionenverschiebung elektrisch kompensiert wird, so werden durch die EMK nur entweder Potentialsummen für gleichnamige Ionen oder Potentialdifferenzen für Ionen mit verschiedenen Zeichen gemessen. Diese Erkenntnis muss einen bedeutenden Einfluss auf die Deutung elektrometrischer Messungen, speziell der Bestimmung der sogenannten Einzelpotentiale ausüben[1]).

Wenn die beiden Phasen, zwischen welchen ein elektrischer Potentialunterschied besteht, nur mechanisch durch eine halbdurchlässige Wand getrennt sind, aber sonst aus ganz verdünnten Lösungen in

[1]) Vgl. Paul B. Taylor, J. physic. Chem. **31**, 1478. 1927. Schottky, Ulich und Wagner, Thermodynamik. Berlin 1929. In dem letztgenannten Werk, das eine originelle und tiefgehende Behandlung chemisch-thermodynamischer Probleme enthält, sind mit den obigen verwandte Probleme mehrfach diskutiert.

demselben Medium bestehen, so ist das Potential, wie in der Theorie von DONNAN[1]) gezeigt, in einfacher Weise zugänglich. Die φ-Werte oder absoluten Aktivitätskoeffizienten der Ionen sind dann nämlich auf den beiden Seiten der Membran die gleichen. Natürlich ist das Potential auch bestimmbar, wenn diese Grössen wie in gewissen verdünnten wässerigen Lösungen theoretisch berechnet werden können[2]).

Dass die Ionenfunktionen für ungleiche Medien durch die direkten thermodynamischen Methoden nicht messbar sind, besagt, dass sie auch thermodynamisch nur von untergeordneter Bedeutung sein können. Man darf daraus jedoch nicht schliessen, dass sie überhaupt bedeutungslos sind. Speziell für den Begriff der Acidität, wie er oben definiert worden ist, müssen wir z. B. annehmen, dass er eine grosse kinetische Bedeutung besitzt, wenn es auch mit Schwierigkeiten verbunden wäre, den Aciditätseinfluss von der allgemeinen Wirkung des Mediums zu trennen.

---

[1]) F. G. DONNAN, Z. Elektrochem. **17**, 572. 1911. Rapports, Institut Solvay **3**, 241. 1928. [2]) Vgl. E. HÜCKEL, Kolloid-Ztschr., ZSIGMONDY-Festschrift 204. 1925.

Bücherschau.

Physikalisch-Chemisches Praktikum, von FAJANS-WÜST. 217 S., 74 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. Geh. M. 12.—, geb. M. 13.50.

Die Herausgabe dieses Praktikumbuches, das zu einer immerhin schon stattlichen Zahl in neuerer Zeit erschienener Anleitungen zu physikalisch-chemischen Arbeiten hinzutritt, begründen die Verfasser mit dem Bedürfnis, für eine Anzahl süddeutscher Hochschulinstitute, deren Praktikumsunterricht sich auf einander sehr verwandter Überlieferungen aufbaut, den Studierenden einen Leitfaden für die Übungen an die Hand zu geben, in dem gerade alle jene Aufgaben nach Art und Ausführung dargestellt sind, die in diesen Instituten aufgegeben werden. Von der ursprünglich geplanten Herausgabe als „Manuskript" wurde zugunsten einer öffentlicheren Erscheinungsweise Abstand genommen, in der Erwägung, dass diese Aufgabensammlung auch für Studenten und Dozenten an andern Hochschulen von Nutzen sein kann, insbesondere wegen zahlreicher Hinweise auf Schwierigkeiten und Fehlerquellen, die einer zu starken Inanspruchnahme der Assistenten entgegenwirken sollen.

Das vorliegende, sehr handliche und mit übersichtlichen Abbildungen wohl ausgestattete Werk bringt zu allen wichtigen Kapiteln eine kurze theoretische Einleitung, die in sehr praktischer Weise durch Seitenzitate der gebräuchlichsten Lehrbücher ergänzt wird, aus denen der Leser weitere Belehrung schöpfen kann. In der Auswahl der Übungsaufgaben hält sich das Buch in erfreulichem Masse von Einseitigkeit fern, indem nicht nur die verschiedensten, theoretisch wichtigen Gebiete darin gleichmässigere Berücksichtigung finden — allerdings mit Ausnahme des chemischen Gleichgewichts und seiner thermodynamischen Behandlung — sondern auch die Mannigfaltigkeit methodischer Möglichkeiten erfreulich zur Geltung gelangt; hier darf vielleicht insbesondere auf die Beschreibung der wichtigsten metallographischen Untersuchungsmethoden der Aufnahme von Destillationsdiagrammen und der Ausführung der Ultraviolett-Spektrographie hingewiesen werden.

Da das Buch eine reiche Unterrichtserfahrung wiederspiegelt, wird es ohne Zweifel auch über den gedachten engeren Leserkreis hinaus mancherlei wertvolle Anregungen für die Ausgestaltung des physikalisch-chemischen Laboratoriumsunterrichts, dessen Ausdehnung auf die Dauer eines vollen Semesters ganztägiger Arbeit gefordert wird, vermitteln und seinen Platz neben den bestehenden Werken ähnlicher Art finden. *J. Eggert.*

Kurzer Abriss der Spektroskopie und Colorimetrie, von I. LIFSCHITZ. 2. Auflage. Handbuch der angewandten physikalischen Chemie. Herausgegeben von G. BREDIG. Band V. 324 Seiten mit 112 Abbildungen und 1 Doppeltafel. Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1927.

Die Besprechung des vorliegenden V. Bandes der BREDIGschen Sammlung wurde leider durch äussere Gründe verzögert. Wenn dies auch im allgemeinen gerade bei Werken über spektroskopische Fragen in der heutigen Zeit, wo sich die neuen spektroskopischen Ergebnisse und Theorien überstürzen, besonders bedauerlich ist,

so bietet gerade die Tatsache, dass nach dem Erscheinen 2 Jahre vergangen sind, eine neue Möglichkeit, den Wert einer Zusammenfassung zu prüfen. Und Referent kann zu seiner Freude beobachten, dass gerade die Anlage, welche LIFSCHITZ für sein Buch gewählt hat, so glücklich war, dass es nicht veraltet ist. Damit ist es ihm auch gelungen, eine wirkliche Neuauflage des dünnen Heftchens zu liefern, in dem EMIL BAUR vor 22 Jahren zum erstenmal die Spektroskopie in dem Handbuch der angewandten physikalischen Chemie behandelte. Selbst auf dieses Buch greift man heute, trotzdem es noch aus der klassischen Periode stammt, noch häufig gern zurück.

Wenn der Verfasser in seinem Vorwort betont, dass er sich bemüht hat, möglichst alle den Chemiker interessierenden Teilgebiete wenigstens kurz zu berücksichtigen, so ist ihm das ausgezeichnet gelungen. Im I. Kapitel werden die Spektralapparate, die Methoden zur Wellenlängenmessung und die spektralphotometrischen Einrichtungen behandelt, die stets den spektroskopischen Arbeiten zugrunde liegen werden. Die tiefsten Umgestaltungen sind im II. und III. Kapitel erforderlich gewesen, in dem die Emissions- und Absorptionsspektren besprochen werden, was streng auf Grund der modernen spektroskopischen Vorstellungen geschieht. Dabei ist die Darstellung klar und einfach, so dass der praktisch arbeitende Chemiker sich die Grundlagen aneignen kann, um neue Publikationen, die für ihn wichtig sind, zu verstehen. Besonders erwünscht wird ihm der Unterabschnitt des III. Kapitels über Lichtabsorption und chemische Konstitution sein, zu dem die neuen Monographien von HENRI u. a. Ergänzungen bilden. Auch die in neuer Zeit schon häufig angewendete quantitative Spektralanalyse im Ultraviolett durch Beobachtung der letzten Linien sind besprochen (vgl. das folgende Referat). Das letzte, IV., Kapitel behandelt kurz die Colorimetrie und Nephelometrie und deutet auf die Wichtigkeit dieser Untersuchungsmethode besonders für schnelle technische Bestimmungen hin. Die schöne nach dem EDER-VALENTschen Atlas reproduzierte Spektraltafel erleichtert beim wirklichen Arbeiten mit Linienspektren die Orientierung über die Lage der einzelnen Linien. Das Buch sollte in keinem chemischen Laboratorium fehlen. *Fritz Weigert.*

Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente, von Dr. FRITZ LÖWE. 44 Seiten und 16 Tafeln. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1928.

LÖWE hat hier ein wirkliches Laboratoriumsbuch geschaffen, indem er auf 16 Tafeln vergrösserte Spektrogramme wiedergibt, die man erhält, wenn man nach dem Prinzip von DE GRAMONT die ultravioletten Linienspektren von Metallösungen oder Legierungen verschiedener Konzentration aufnimmt. Wer zum erstenmal nach dieser Methode, die sich in der ursprünglichen Form und mit zahlreichen Modifikationen immer mehr in die technischen Untersuchungslaboratorien einführt, gearbeitet hat, wird Schwierigkeiten empfunden haben, sich unter den zahlreichen Linien, die nicht zum eigentlich gesuchten Metall gehören, zurecht zu finden. Diese Schwierigkeiten werden jetzt durch LÖWE behoben, indem er in den Tafeln die vergrösserten Ausschnitte aus den Spektren, so wie sie sich bei ihrer Betrachtung mit einer Lupe darbieten, mit allen Verunreinigungen wiedergibt, und durch eine daneben stehende kleine Tabelle auf die wichtigen Linien hinweist, die man an der mitphotographierten Wellenlängenskala ablesen kann. So gewinnt man die Er-

fahrung, die zur richtigen Deutung der Spektrogramme unbedingt erforderlich ist. In kurzem, aber vollkommen ausreichendem Text werden die erforderlichen experimentellen Angaben gemacht, die durch eine ausführliche Literaturübersicht ergänzt werden. Den Schluss bildet eine revidierte Tabelle der letzten Linien der Elemente, wie sie schon in älteren Zusammenstellungen u. a. von Löwe, Twyman und Weigert vorliegen. Die Ausstattung des Atlas in bezug auf Druck des Textes und der Tafeln ist ausgezeichnet. *Fritz Weigert.*

Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, von W. Grotrian. Struktur der Materie VII. In zwei Bänden: Teil I: Text. 245 Seiten mit 43 Abbildungen. Teil II: Figuren. 168 Seiten und 163 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1928.

Es liegt hier ein sehr originelles und wertvolles Buch vor, das in seinem ersten Teil eine Einführung in die moderne Spektroskopie enthält und im zweiten Figuren-Teil dem nicht speziell spektroskopischen Forscher die Möglichkeit gibt, sich die zahlreichen quantitativen Grundlagen unmittelbar vor Augen zu führen, auf denen die Lehre beruht. Dies wird durch die graphische Niveaudarstellung einer sehr grossen Anzahl von Linienspektren erreicht, die im Figurenband zusammengestellt sind. Für den Chemiker, der aus eigener Anschauung nur die direkten Gesamt-Spektrogramme kennt, die auch heute noch ebenso unübersichtlich sind wie früher, ist es besonders angenehm, dass bei vielen Elementen neben dem Niveauschema auch das Gesamtspektrum und die Einzelserien in demselben Massstab dargestellt sind. Wenn man dann an Hand dieser Figuren ein wirkliches Spektrogramm betrachtet, ist es möglich, dass auch der Fernerstehende etwas von dem „spektroskopischen Gefühl" empfindet, ohne welches es vollkommen ausgeschlossen ist, den Versuch zu wagen, selbst ein Spektrum zu entwirren. Da der moderne Physikochemiker diese Arbeit von Zeit zu Zeit selbst an Molekülspektren zu leisten hat, wird er dem Verfasser sehr dankbar sein, dass er ihm diese Aufgabe an Hand der einfacheren Linienspektren erleichtert. Denn leider kennen die meisten Nichtspektroskopiker die Spektren nur aus Büchern. Aber das Buch Grotrians ist nicht nur als solches von grossem Wert. Der Figurenband ist gleichzeitig eine Ergänzung zu anderen Zusammenfassungen und zu zahlreichen neueren Publikationen auf spektroskopischen Gebiete. Hierfür sind besonders wichtig die vergleichenden Termschemata der nach ihrem Aufbau ähnlichen Atome und Ionen, die in einer Reihe von Tafeln übersichtlich zusammengestellt sind. Der Inhalt des in jeder Beziehung ausgezeichneten Buches ist trotz der Beschränkung auf drei Valenzelektronen zu vielseitig, um ausführlich in einer Besprechung wiedergegeben zu werden. (In einer Neuauflage sollte die Fig. 8 auf S. 19 des I. Teils durch die richtige Fig. 3 auf S. 33 ersetzt werden.) *Fritz Weigert.*

Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, von Hermann Staudinger. Zweite neubearbeitete Auflage unter Mitarbeit von Dr. Walter Frost. 144 Seiten. Julius Springer, Berlin 1929.

Die Bedeutung dieses Werkes, das sich die Aufgabe stellt, den Unterricht in der organischen Chemie um ein neues, sehr wichtiges Arbeitsfeld zu bereichern, ist bereits beim Erscheinen der ersten Auflage allgemein erkannt und gewürdigt worden.

In der neuen Auflage ist der allgemeine Teil völlig umgearbeitet und auf eine breitere theoretische Grundlage gestellt worden, wodurch dem Studenten die organische Chemie von einer Seite gezeigt wird, die er aus den gebräuchlichen Lehrbüchern dieses Faches kaum kennen lernt bzw. viel zu wenig beachtet. Besonders instruktiv sind die tabellenmässigen Vergleiche der verschiedenen Körperklassen. Eine weitere Vervollkommnung erfährt das Werk durch die am Schluss beigefügten Analysentafeln, die den Trennungsgang in übersichtlicher Weise schematisch wiedergeben. Sie stellen angesichts der komplizierten Sachlage einen ersten Versuch zur Lösung dieser schwierigen Aufgabe dar, an dem sich vielleicht auf Grund zukünftiger Erfahrungen hier und da noch manche Abänderungen als zweckmässig herausstellen werden, der aber im allgemeinen als durchaus gelungen bezeichnet werden kann. Es ist sehr zu wünschen, dass der Anregung des Verfassers an allen Unterrichtslaboratorien weitestgehende Beachtung geschenkt wird, denn die hier ausgearbeitete Methodik dürfte den Studenten in weit höherem Masse zum selbständigen Nachdenken und sinngemässen Experimentieren erziehen als der bisher allein im Vordergrund stehende rein präparative Lehrgang. Dies ist von besonderer Wichtigkeit für diejenigen Herren, die später mit einer Arbeit auf dem Gebiet der physikalischen Chemie promovieren wollen. Diese Disziplin wird sich in Zukunft immer mehr mit Problemen der organischen Chemie zu beschäftigen haben, was naturgemäss eine gründliche Beherrschung der organischen Arbeitsmethoden voraussetzt. *Ohle.*

Elektrostatik in der Biochemie. Vorträge des Kursus in Basel vom 8. bis 12. Oktober 1928. Sonderausgabe aus Kolloidchemische Beihefte, Band XXVIII, Heft 7/10. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929.

Die Anwendung physikalischer Gedankengänge und physikalischer Methoden hat in der Biologie noch nicht denselben Umfang erreicht wie die chemischer, und erst in der letzten Zeit scheint sich eine Biophysik herauszubilden. Biophysik ist aber Bioelektrizität. Hauptsächlich fand der „Galvanismus" Anklang, und nur langsam konnte sich eine elektrostatische Betrachtungsweise, wie sie von KELLER verfochten wird, in die Biologie Eingang verschaffen. Auf dessen Anregung hatte sich in Prag eine biologisch-physikalische Arbeitsgemeinschaft gebildet, die einer Aufforderung von Prof. SPIRO in Basel Folge leistete, um vor einer grösseren Anzahl von Gästen in 19 Vorträgen mit Demonstrationen über ihre Arbeiten zu berichten. Diese Vorträge sind im Druck erschienen. In einleitenden Vorträgen heben SPIRO und KELLER die Bedeutung der elektrischen Betrachtungsart, und speziell der elektrostatischen, für die Biologie hervor. Das Wesentliche der KELLERschen Gedankengänge ist die Annahme von ruhenden elektrischen Ladungen an bestimmten Stellen von Zellen und Geweben und damit die Existenz von elektrischen Potentialen im lebenden tierischen und pflanzlichen Organismus. Diese Potentiale werden für die Wanderung der Stoffe im Organismus verantwortlich gemacht. Qualitativ werden sie nachgewiesen durch Färbungen mit kolloidalen positiven oder negativen Farbstoffteilchen, wobei auch noch die Teilchengrösse eine Rolle spielt. Quantitativ lassen sich die Zellpotentiale unter Verwendung von Mikroelektroden und Mikromanipulator (PETERFI) durch direkte elektrische Messungen bestimmen. Eine rationelle Anwendung der vitalfärberischen Methoden erforderte zuerst die Schaffung einer Reihe von bequemen physikalischen Methoden: für die Bestimmung des

Wanderungssinnes von Farbstoffen den Kataphoreseapparat mit Halbleiterelektroden, zur Bestimmung der Teilchengrösse einen Mikrodiffusionsapparat, für die Messung der Zellpotentiale ein Röhrenpotentiometer und für die im Sinne der elektrostatischen Anschauung so wichtige Dielektrizitätskonstante eine Methode, zu deren Bestimmung bei gut leitenden Substanzen. Alle diese Aufgaben hat R. FÜRTH gelöst, und die diesen Ergebnissen gewidmeten Vorträge von FÜRTH und von NISTLER dürften auch für den an den biologischen Zielen nicht Interessierten sehr beachtenswert sein. Mehr populär physikalisch-chemisch sind die Vorträge von LEUTHARD (Basel) über Grundlagen und Grenzen biologischer p_H-Bestimmung und von GICKLHORN über die Beziehungen der Dielektrizitätskonstanten zur Physiologie. Über Potentialmessungen mit dem Binanten und der FÜRTHschen Methode berichtete UMRATH (Graz), während GICKLHORN über Herstellung von Mikroelektroden viele technisch interessante Einzelheiten mitteilte. Rein biologischen Inhalts sind die Vorträge von DEJDAR, FISCHER (Leipzig), GICKLHORN, HALIK und PEKAREK über vitalfärberische Organdifferenzierung in verschiedenen biologischen Objekten; aus allen geht hervor, dass die elektrostatische Auffassung sehr erfolgreich zur Klärung vieler biologischer Fragen herangezogen werden kann. An die Vorträge schlossen sich Diskussionen, welche leider nur zum Teil (und in nicht sehr glücklicher Anordnung) wiedergegeben erscheinen. Bei Durchsicht des Heftes, welches sehr gute Illustrationen und Zeichnungen enthält, gewinnt man den Eindruck, dass durch das Zusammenwirken von Biologen und Physikern sehr wertvolle biologische Fortschritte erzielt worden sind; dass auch die Experimentalphysik eine Anregung zur Entwicklung von ihr vernachlässigter Methoden durch die Biologie gewonnen hat.

O. Blüh.

Elementare Einführung in die Wellenmechanik, von Dr. KARL K. DARROW. Aus dem Englischen übersetzt und ergänzt durch Dr. E. RABINOWITSCH. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. E. SCHRÖDINGER. V + 102 Seiten mit 5 Abbildungen. S. Hirzel, Leipzig 1929. Preis kart. M. 5.—.

Das Beste, was über dieses Buch gesagt werden kann, hat SCHRÖDINGER bereits in dem von ihm verfassten Vorwort ausgesprochen, indem er den Charme der Ungelehrtheit rühmt, der sich hier mit wissenschaftlicher Strenge und Tiefe vereint findet.

Mit Rücksicht auf den einführenden Charakter des Buches ist fast die Hälfte der klassischen Vorbereitung gewidmet. Ein geschickter Aufbau häuft erst allmählich die für den gedachten Leser zweifellos vorhandenen Schwierigkeiten an. Ausser dem bekannten Beispiel der gespannten Saite wird das zweidimensionale der Membran und schliesslich die Flüssigkeitskugel behandelt. Es lässt sich hierbei natürlich nicht umgehen, dass mit zunehmender Schwierigkeit der Probleme die Behandlung streifender und eleganter wird, um den Leser nicht mit mathematischen Einzelheiten aufzuhalten. Dafür findet er reichlich Anregung, die dabei entstehenden Lücken durch Selbststudium aufzufüllen.

Im Beispiel der Flüssigkeitskugel ist einmal die Analogie zum Atommodell gegeben und sodann das erstemal die Möglichkeit geboten, den Leser aus der unmittelbar räumlichen Anschauung herauszureissen. „Es ist vielleicht besser, wenn der Leser schon an dieser Stelle sich abgewöhnt, unter der wellenmechanisch sich

ausbreitenden Grösse ψ unbedingt etwas anschaulich Vorstellbares sich zu denken; dies wird eine gute Vorbereitung zum Studium der Wellenmechanik sein." Mit dem gleichen Humor werden auch sonst die Schwierigkeiten in Angriff genommen. Dieser drastische Humor und die lebendige, geistvolle Sprache werden diesem Buch den Erfolg sichern. Man lese nur auf S. 68, bei der Behandlung der Versuche von DAVISSON und GERMER, wie dort mathematische Zeichen plötzlich „leibhaftige Gestalt" annehmen.

Das Buch ist „auch" für Chemiker geschrieben. Es wird immerhin dabei an Chemiker gedacht, die zwar nicht über einen gründlichen mathematischen Apparat, aber doch zumindest über ein hinreichendes mathematisches Verständnis verfügen. Der Übersetzer hat einige Abschnitte hinzugefügt, die die Brücke zur „rauhen" Wirklichkeit bilden. Die Behandlung der H_2-Molekel und des Valenzproblems wird dem Chemiker ein schöner Lohn sein für die Arbeit, die er diesem Buch gewidmet hat. *Sachse.*

Polarisation diélectrique, par J. ERRERA. Réfraction des radiation depuis les rayons X jusqu'aux ondes Hertziennes. (Recueil des conférences-rapports de documentation sur la physique, Vol. 15.) 172 S., 35 Fig. Paris, Les presses universitaires de France, 1928.

Wie bereits der Untertitel angibt, behandelt das vorliegende Buch die Brechungserscheinungen der elektromagnetischen Wellen im ganzen Frequenzgebiet von den Röntgenstrahlen bis zu den langen Radiowellen. Gerade diese Behandlungsweise der verschiedenen Erscheinungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus verleiht dem Buche seine besondere Note. Für den, der eine erste Einführung in dieses Gebiet sucht, wie für den, der sich für diese Fragen als Grenzgebiet seiner Wissenschaft interessiert, gibt es das, was er sucht: eine gedrängte Übersicht, Theorie und Experiment gleich berücksichtigend und klar hervorhebend, wo noch ungeklärte Probleme liegen.

In einem ersten Kapitel werden die allgemeinen Begriffe gegeben. Das zweite Kapitel behandelt die theoretischen Fragen, in deren Mittelpunkte die LORENTZ-LORENZsche und die DEBYEsche Formel für die Molekularrefraktion bzw. -polarisation stehen. Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit den experimentellen Ergebnissen. Die verschiedenen Frequenzgebiete werden nacheinander durchbesprochen und an Hand von zahlreichen Tabellen und Kurven die Übereinstimmung mit der Theorie und die daraus zu folgernden Schlüsse diskutiert. Ein viertes Kapitel ist Systemen mit mehreren Komponenten gewidmet. Die Unterteilung erfolgt je nach der Dispersität der einen Komponente. Mischungsformeln, Erscheinungen an Kolloiden usw. finden hier ihre Behandlung. Im letzten Kapitel schliesslich geht der Autor noch kurz auf die Erscheinungen bei Metallen ein.

Es ist unmöglich, auf solch kleinem Raume ein so weit umfassendes Gebiet auch nur einigermassen ausführlich zu behandeln. Es ist daher nicht zu vermeiden, dass einzelne Gebiete etwas mehr hervorgehoben werden als andre, und es ist dem Autor nicht zu verdenken, wenn er dazu die Gebiete gewählt hat, auf denen er selber bedeutende Arbeit geleistet hat: die Dielektrizitätskonstante in ihrem Zusammenhange mit der Molekularstruktur usw. Das Buch ist klar geschrieben und führt leicht zum Verständnis der behandelten Materie. Eine grosse Zahl Literaturhinweise

erleichtern eine eingehendere Orientierung über einzelne Fragen. Eine Reihe von Skizzen veranschaulichen die abgeleiteten Formeln. Schade ist es, dass das Buch zu einer Zeit entstanden ist, zu der ein Teil der Fragen gerade in einer rapiden Entwicklung standen. Wenn so auch ein Teil der Ergebnisse schon wieder überholt sind, so tut das doch dem Buch als eine Einführung keinen Abbruch. Zu bedauern ist ferner der unübersichtliche Druck der Formeln. *H. Sack.*

Die **Entstehung der Mediterran-Roterde (Terra rossa)**, von A. Reifenberg. Ein Beitrag zur angewandten Kolloidchemie. Mit einem Vorwort von Prof. Andor Fodor, mit 2 Figuren und zahlreichen Tabellen. Sonderausgabe aus den kolloidchemischen Beiheften. Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig 1929.

In seinem Vorwort weist Fodor auf die Bedeutung dieser Untersuchungen hin, deren Wert in der Kombination von Modellreaktionen mit dauernder Naturbeobachtung liegt, zu der der Verfasser durch seinen Wohnsitz in Palästina besonders geeignet erscheint.

Nach einer Definition des Begriffs Roterde werden ihre Verbreitung und die bei ihrer Bildung massgeblichen klimatischen Faktoren, sowie die geologischen Faktoren der Roterdebildung behandelt. Die Mediterran-Roterden sind danach ein Produkt des Mittelmeerklimas (winterliche Regenperiode und sommerliche Trockenperiode, Regenfaktor zwischen 30 und 60) und entstehen nur auf Kalken, auf Basalt z. B. bilden sich in Palästina schokoladenbraune Böden. Ihre Reaktion ist alkalisch, sie sind reich an löslichen Salzen und arm an Humus. Wenn solcher vorhanden ist, ist er in adsorptiv gesättigter koagulierter Form vorhanden, so dass er keine Schutzwirkung auf Eisenverbindungen ausübt. Die Humusarmut bedingt in Verbindung mit hohem Eisengehalt die oft leuchtend rote Färbung. Im Verhältnis zu ihrem Muttergestein, dem Kalk, sind die Mediterran-Roterden nicht nur reich an Sesquioxyden, sondern auch an Kieselsäure.

Nach einer allgemeinen Darstellung kolloidchemischer Gesetzmässigkeiten in der Bodenkunde, in der vor allem die Fodorschen Ansichten, z. B. über Enhydronen, Koagulation usw. besprochen werden, folgt ein Abschnitt über die für die Roterdebildungen wichtigen Bodenkolloide, Kieselsäure, Eisen- und Aluminiumhydroxyd. Adsorptionsverbindungen zwischen diesen Kolloiden können entstehen durch Zusammentreffen der Sole und gegenseitige Ausfällung, worüber einige Versuchsreihen mitgeteilt werden. Verfasser findet als andre Möglichkeit eine peptisierende Wirkung der Kieselsäure auf Metalloxyde, die er durch zahlreiche Versuche nachweisen kann. Wesentlich dabei ist, dass die kolloide Kieselsäure nicht nur peptisierend auf geglühtes Eisenoxyd und auf wasserhaltiges Eisenhydroxyd, sondern auch auf Eisenoxydul wirkt, dass aber ganz reine Sole, die kein „latentes“ Alkali mehr enthalten, nicht mehr peptisieren. In einem weiteren Abschnitt wird darauf hingewiesen, dass eine Anzahl von Erscheinungen, die bei „Tonen“ beobachtet wurden, sich ebenso bei Sesquioxyden feststellen lassen. Eine ausführliche Zusammenfassung der Ergebnisse bringt zunächst die bisherigen Anschauungen über die Entstehung der Mediterran-Roterde und weist auf die Wirkung von Kieselsäure als Schutzkolloid auf Eisen und Aluminiumhydroxyd hin. So geschützte Sole werden im Gegensatz zu ungeschützten durch natürlichen Kalkstein nicht ausgefällt.

Der Vorgang der Roterdebildung lässt sich nach den Beobachtungen und Versuchen so auffassen, dass die durch Hydrolyse entstehende kolloide Kieselsäure die im Gestein befindlichen Sesquioxyde peptisiert bzw. solche durch Hydrolyse sich bildende Sole gegen eine Ausfällung schützt. Die Bodenlösungen wandern von unten nach oben, und die in ihnen enthaltenen Sole flocken wegen der Schutzwirkung der Kieselsäure erst bei den höheren Elektrolytkonzentrationen, denen sie beim Aufstieg begegnen, aus. Unter Umständen flocken die Sesquioxyde auch getrennt von der Hauptmasse der Kieselsäure aus. Die entstandenen Koagula verändern sich im Laufe der Zeit, es bilden sich unter Umständen kristallinische, chemisch wohl definierte Silicate. Das die Hauptmasse des ursprünglichen Gesteins ausmachende Calciumcarbonat wird völlig ausgewaschen und auch dadurch eine Anreicherung von Kieselsäure und Sesquioxyden herbeigeführt.

In einem Anhang werden Bodenanalysen über die Verwitterung von Sandstein und Basalt im Roterdegebiet mitgeteilt, ein Literaturverzeichnis von 146 Nummern beschliesst die Arbeit. *Correns.*

Données numériques de Radioelectricité (TSF), par R. Mesny. Extrait du Vol. VI des Tables Annuelles de Constantes (1923—1924) I Vol. VIII/26 S. Brosch. frs. 15.—, geb. frs. 30.—. Verlag: Gauthier-Villars & Cie. 55 Quai de Grands-Augustins, Paris.

Das vorliegende Bändchen ist ein Auszug aus den Jahrestabellen, die vom Commité internationale der „Union internationale de la Chimie pure et appliquée" herausgegeben werden.

Es enthält eine Auswahl von Arbeiten der Jahre 1923 und 1924, teilweise noch früheren Datums, die allerdings zum Teil nur noch historischen Wert haben. Referent möchte sich nur auf dem Gebiet der Radioröhren ein kritisches Urteil erlauben; hier findet er sich jedoch, ohne der Nützlichkeit derartiger Zusammenstellungen an sich bestreiten zu wollen, nicht völlig befriedigt. Die gebrachten Kurven entsprechen, wie schon erwähnt, nicht dem heutigen Stand der Technik; sehr ausführlich sind z. B. graphische Charakteristiken einiger im Jahre 1923 erzeugter Radioröhren amerikanischen Ursprungs wiedergegeben. Ferner findet sich auf S. 284 ein Diagramm, aus dem hervorgehen würde, dass reines Wolfram bei 1800° (C oder K?), thoriertes Wolfram sogar bei nur 1200° eine spezifische Emission von 40 mA/W hergibt! Hier hätten die schönen, noch heute grundlegenden Diagramme für Wolfram, Thorium, Molybdän und Tantal aus der Arbeit von Dushman und Ewald aus dem Jahre 1923 (Gen. El. Rev. **26**, 154—160. 1923) hingehört.

Die weiteren Seiten betreffen Arbeiten aus den genannten Jahren über Ausbreitung von Wellen, Strahlungsmessungen, Tabellen zur Berechnung von Induktionsspulen und ähnliches. *W. Espe.*